

Neuartige amphiphile Blockcopolymere basierend auf kettenverlängerten Polyestern für duomere Anwendungen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Jan-Pierre Schneider, M.Sc.

aus Fritzlar

Erstgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2019
D17

Tag der Einreichung:

16. Juli 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Oktober 2019

Schneider, Jan-Pierre: Neuartige amphiphile Blockcopolymere basierend auf kettenverlängerten Polyestern für duomere Anwendungen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2019
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-91973
Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2019

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<http://creativecommons.org/licenses>

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Prof. Dr. Manfred Döring bei der Schill und Seilacher "Struktol" GmbH in Hamburg vom 04.07.2017 bis 28.02.2019 in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt durchgeführt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Rahmen meiner Promotion begleitet haben:

Mein erster Dank geht an Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* für die Möglichkeit, das vorliegende Thema in Kooperation mit der TU Darmstadt zu bearbeiten sowie der Betreuung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Promotion.

Besonders möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Manfred Döring* für die exzellente Betreuung in den letzten Jahren bedanken. Die fachlichen Diskussionen sowie der regelmäßige Austausch haben einen großen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinem Schill und Seilacher internen Betreuer Herrn *Dr. Berthold Just* danke ich für die gegebene Möglichkeit, meine Promotion in der F&E Abteilung von PC-III durchzuführen. Weiterhin möchte ich mich für die stetige Hilfestellung bei fachlichen Fragen, Unterstützung bei betrieblichen Herausforderungen und nicht zuletzt auch für die Korrekturlesungen bedanken. Gleicherweise danke ich Herrn *Dr. Hauke Lengsfeld* für die Betreuung im letzten Abschnitt dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht auch an die gesamte PC-III-Abteilung der Schill und Seilacher “Struktol“ GmbH. Insbesondere danke ich Herrn *Seljam Imeri*, *Marcel Volstdorf* und Frau *Isabell Skrzypietz* für die zahlreichen fachlichen als auch weniger fachlichen Diskussionen, ständige Hilfsbereitschaft sowie das geteilte Interesse am Voranbringen dieser Arbeit. Auch Herrn *Sven Wiemer*, *Wael Bayour* und Frau *Marleen Hensel*, *Claudia Kriz* sowie *Meike Benet* möchte ich für die großartige Atmosphäre während der Arbeitszeit und den Kaffeepausen danken.

Der AWT-Abteilung von PC-I, allen voran Herrn *Peter Havemann*, danke ich für die Durchführung der DMTA-Messungen. Den Kollegen der QP-Abteilung danke ich für die durchgeführten Titrationsen. Besonderer Dank geht an dieser Stelle an Frau *Karin Stoelck* für die instrumentellen Analysen sowie Hilfestellung bei fachlichen Fragen.

Meinen Doktorandenkollegen am Fraunhofer-Institut LBF für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit Herrn *Lais Weber*, *Jacob Sag*, *Jens Reuter* und Frau *Kim Garth*, *Katja Klump* sowie *Daniela Goedderz* danke ich für die schöne Zeit sowohl während als auch neben der Arbeit, die ich mit euch in den Wochen am LBF teilen durfte.

Ein besonderer Dank geht an meine *Familie* und meine *Eltern*, die mir mein Studium ermöglicht und mich immer liebevoll sowie finanziell unterstützt haben.

Abschließend möchte ich mich bei der wichtigsten Person in meinem Leben bedanken, meiner geliebten Ehefrau *Neda*. Du hast mir in den schweren Momenten dieser Zeit beigestanden und mir neuen Mut und Kraft gegeben. Ich danke dir, dass du für mich da bist.

Wissenschaftliche Arbeiten

Teile dieser Arbeit sind schon veröffentlicht worden oder sind für eine Veröffentlichung eingereicht:

1. Publikationen

- [1] Schneider, J.P., B. Just, and M. Döring, *Novel amphiphilic block copolymer modifiers based on chain-extended polyester for improved toughness of epoxy resins*. Polymer Engineering & Science, **2019**, 59(s2): p. 216-223.
- [2] J.-P. Schneider, B. Just, M. Döring, “Amphiphilic block copolymers based on chain-extended polyester – Role of compatibility and reactive groups”, *Proceedings of Thermosetting Resins*, **2018**, S. 32-35, Berlin, Germany

2. Vorträge

- [1] “Amphiphilic Blockcopolymers based on chain-extended Polyester – Role of compatibility and reactive groups”, *Thermosetting Resins*, **2018**, Berlin, Germany
- [2] “Novel chain-extended block copolyester for improved adhesive properties”, *In-Adhesives*, **2019**, München, Germany

3. Patente

- [1] J.-P. Schneider, S. Imeri, B. Just, M. Döring, „Kettenverlängerte Polyester und Polyester-Blockcopolymere, präpolymerisierte Derivate davon sowie deren Verwendung“, submitted, **2018**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen der Epoxidharze	3
2.1. Polymerisationsvarianten der Epoxidharze	6
2.2. Toughening von Epoxidharzen	8
2.2.1. Flüssige Reaktivkautschuke	15
2.2.2. Blockcopolymere	19
2.2.3. Core-Shell-Partikel	21
2.2.4. Anorganische Füllstoffe	23
2.2.5. Thermoplaste	25
2.2.6. Hyperbranched Polymere	27
2.3. Charakterisierung von Epoxidharzen	29
2.3.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	29
2.3.2. Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA)	30
2.3.3. Bruchzähigkeit (K_{IC})	32
2.3.4. Zugscherfestigkeit von Klebverbindungen	33
2.3.5. Schälwiderstand von Klebverbindungen	33
2.3.6. Zugversuche	34
3. Aufgabenstellung	36
4. Ergebnisse und Diskussion	39
4.1. Vorwort zu den Synthesen und Härtungen mit DICY 7	39
4.2. Synthesen der segmentierte Blockcopolymere auf Basis von kettenverlängerten Polyestern mit HTPB und PolyTHF	42
4.2.1. Vergleich der verwendeten Ausgangspolymere	42
4.2.2. Charakterisierung der segmentierten Blockcopolymere	47
4.2.3. Temperaturabhängigkeit der Blockcopolymerisation	55
4.3. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der kettenverlängerten Polyester in Abhängigkeit der gewählten Syntheseparameter	56
4.3.1. Abhängigkeit der Dianhydrid-Konzentration	56
4.3.2. Einfluss des HTPB-Anteils im segmentierten Blockcopolymer	69
4.3.3. Einfluss der PolyTHF- M_n	78
4.3.4. Einfluss der Struktur und des Molekulargewichts der HTPB	88
4.4. Abhängigkeit der Präpolymerisation	97

4.5.	Blockcopolymer-Konzentrationen von uni- und bimodalen Systemen	103
4.6.	Endgruppenmodifikation mit Bernsteinsäureanhydrid	107
4.7.	Kinetische Untersuchungen der Phasenseparation	110
4.8.	Abhängigkeit der Klebverbindungen von den anorganischen Füllstoffen	116
4.9.	Vergleich der Klebeeigenschaften mit endgruppenmodifizierten Toughenern	119
4.10.	Auswahl weiterer Polymertypen für die Synthese der segmentierten Blockcopolymere	122
5.	Zusammenfassung und Ausblick	128
6.	Experimentalteil	132
6.1.	Materialien	132
6.2.	Analysemethoden	133
6.2.1.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	133
6.2.2.	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA)	133
6.2.3.	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	133
6.2.4.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	133
6.2.5.	Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)	133
6.2.6.	Viskositätsmessungen	134
6.2.7.	Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	134
6.2.8.	Titrimetrische EEW-Bestimmung	135
6.2.9.	Titrimetrische SZ-Bestimmung	135
6.3.	Synthesevorschriften	136
6.3.1.	Blockcopolymerisation Abx_1-x_2 ($x:x_{(w)}$)	136
6.3.2.	Präpolymerisation der Blockcopolymere Abx_1-x_2 ($x:x_{(w)}$)	138
6.4.	Vorbereitung und Aushärtung der Epoxidharzformulierungen	141
6.4.1.	Formulierungen für die Bruchzähigkeit und Zugversuche	141
6.4.2.	Formulierungen für die Klebverbindungen	142
6.5.	Mechanische Prüfungen	143
6.5.1.	Bestimmung der Bruchzähigkeit	143
6.5.2.	Bestimmung der Zugscherfestigkeit	143
6.5.3.	Bestimmung des Schälwiderstands	143
6.5.4.	Zugversuche	143
	Literaturverzeichnis	144

Abkürzungsverzeichnis

BTDA	3,3',4,4'-Benzophenontetracarboxylsäuredianhydrid
bzw.	beziehungsweise
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CTBN	Carboxyl-terminiertes Copolymer aus Acrylnitril und 1,3-Butadien
CSP	Core-Shell-Partikel
DBTL	Dibutyltindilaurat
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DICY	Dicyandiamid
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
EEW	Epoxidäquivalent
EMIM-Ac	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
et. al.	und andere
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
G _{1C}	kritische Freisetzungsrates der Formänderungsarbeit
Gew.-%	Massenprozent
GMA	2,3-Epoxypropylmethacrylat, Glycidylmethacrylat
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HBP	Hyperbranched Polymer
HTPB	Hydroxyl-terminiertes Polybutadien
IPDA	Isophorondiamin
K _{1C}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor, Bruchzähigkeit
MMA	Metacrylsäuremethylester
M _n	Zahlenmittel der Molmasse von Polymeren
N. A.	nicht auswertbar
NBR	Copolymer aus Acrylnitril und 1,3-Butadien
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PDI	Polydispersität
PolyE	Polyester
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PIPS	Polymerisation-induzierte Phasenseparation
phr	Teile pro 100 Teile Harz
PMDA	Pyromellitsäuredianhydrid
PolyTHF	Polytetrahydrofuran
PPG	Polypropylenglykol
PPh ₃	Triphenylphosphin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Ret.-Vol. V _R	Retentionsvolumen
RT	Raumtemperatur

SBM	Triblockcopolymere auf Basis von Polystyrol, Polybutadien und MMA
SiO ₂	Siliciumdioxid
T _G	Glasübergangstemperatur
T _M	Schmelztemperatur
z.B.	zum Beispiel
% _{ACN}	Acrylnitrilgehalt im Copolymer

1. Einleitung

Die Geschichte der Epoxidharze reicht mehr als 80 Jahre zurück, als es den beiden Chemikern Pierre Castan^[1] und Paul Schlack^[2] in den 1930ern gelang die ersten Epoxidharzsysteme zu synthetisieren. Im Laufe der Jahre wurde schnell klar, dass den Epoxidharzen aufgrund ihrer wertvollen physikalischen und mechanischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle zukommen würde. Seit deren Entwicklung ist die Bedeutung der damals neuartigen Duomere stetig gestiegen. Die Epoxidharze sind in der heutigen Zeit längst als einer der wichtigsten Kunstharze etabliert und dienen in einer Vielzahl an Anwendungen als plastisches Material. Hauptanwendungsgebiete sind hierbei vor allem Beschichtungen, Klebstoffe, Vergüsse und Verbundwerkstoffe, bei denen die Epoxidharze als Matrix eingesetzt werden können.^[1] Neben den zahlreichen positiven Eigenschaften, wie hoher Chemikalien- und Hydrolysebeständigkeit, geringem Volumenschrumpf während des Aushärtens oder einer guten Adhäsion an vielen Substraten, besitzen die Epoxidharze gegenüber anderen technischen Polymeren einen großen Nachteil: Sie sind aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades sehr spröde und rissempfindlich.^[1] In Tabelle 1 sind für einen entsprechenden Vergleich kritische Energiefreisetzungs-raten (G_{IC}) von verschiedenen Metallen und polymeren Materialien gezeigt.^[3]

Tabelle 1: Kritische Energiefreisetzungs-raten von verschiedenen Materialien.^[3]

Material	G_{IC} [J/m ²]
reine Metalle (Cu, Ni, Ag)	1 000 000
Stahl	100 000
Titanlegierungen	53 000
Aluminiumlegierungen	30 000
Polypropylen	8 000
Polyethersulfone	2 500
Nitrilkautschuk-modifizierte Bisphenol A Epoxidharze	2 000
Polycarbonate	800
Bisphenol A Epoxidharze vernetzt mit DDS	250
Tetrafunktionelle Epoxidharze vernetzt mit Novolaken	30
Marmor	20
Fensterglas	7

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass polymere Materialien von Metallen in Hinsicht auf die G_{IC} -Werte deutlich übertroffen werden. Im Gegensatz zu den Metallen besitzen Polymere jedoch einen entscheidenden Vorteil, der insbesondere in der Automobil- und Flugzeugindustrie zum Tragen kommt: Die Dichte der polymeren Materialien ist wesentlich geringer als die der Metalle. Der immer weiter voranschreitende Leichtbau ermöglicht mittlerweile den Austausch vieler metallhaltiger Teile durch Kunststoffe und kann so das Gesamtgewicht der jeweiligen Transportmittel stark reduzieren. Weiterhin können Füge-teile mittels Klebstoffen miteinander verbunden werden, die aufwendiges und

kostenintensives Schweißen, Löten oder Nieten überflüssig machen. Grundlegende Vorteile, die seit nunmehr als 60 Jahre zu einem erfolgreichen Einsatz von Klebstoffen vor allem in der Luft- und Raumfahrtindustrie geführt haben, sind hierbei zusätzlich zu den Gewichtseinsparungen die hohen dynamischen Festigkeiten durch die großflächigen Verbindungen. Auch die Möglichkeit eines wärmearmen Fügeverfahrens und die hohe Knickstabilität bei statischer Belastung sind als Gründe zu nennen. Den hohen Beanspruchungen können auf Dauer nur Klebungen gerecht werden.^[4]

Ziel dieser Arbeit ist es nunmehr, neue Toughener für die Verbesserung der mechanischen Kennwerte von Epoxidharzen zu entwickeln. Die mechanischen Kennwerte sollen hierbei sowohl auf rein kohäsiven Kräften, als auch auf Kombinationen mit adhäsiven Kräften beruhen, um eine entsprechende Anwendung als Klebstoff bewerten zu können. Anhand geeigneter Struktur-Eigenschaftsbeziehungen soll eine Basis zur Aufklärung der jeweiligen Mechanismen gegeben werden.

2. Theoretische Grundlagen der Epoxidharze

Epoxidharze zeichnen sich durch das Vorhandensein von mehr als einer Oxirangruppe pro Molekül im Durchschnitt (Abbildung 1) aus. In der Regel befindet sich diese endständig, in wenigen Ausnahmen sind sie auch innerhalb der Molekülstruktur aufzufinden. Kommerziell sind Epoxidharze sowohl mit aliphatischen beziehungsweise (bzw.) cycloaliphatischen als auch aromatischen Rückgrat verfügbar.^[5, 6]

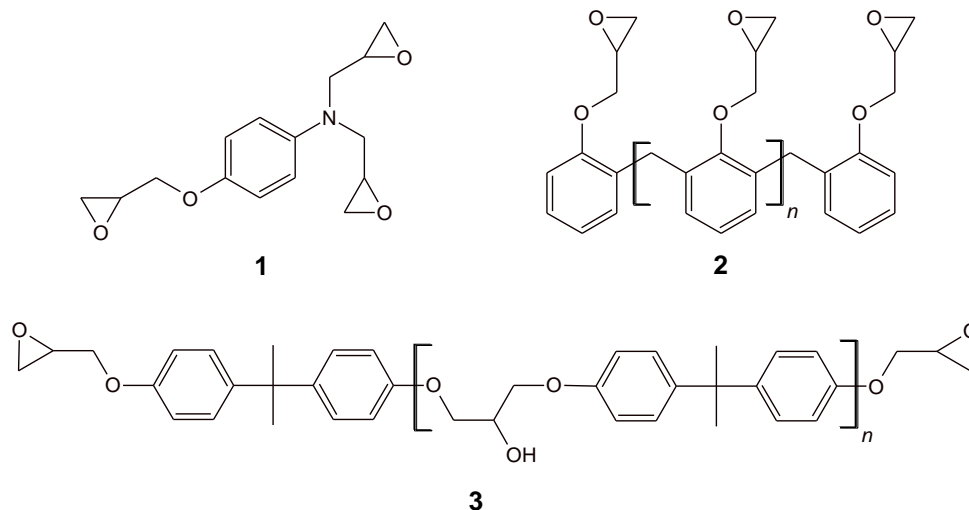
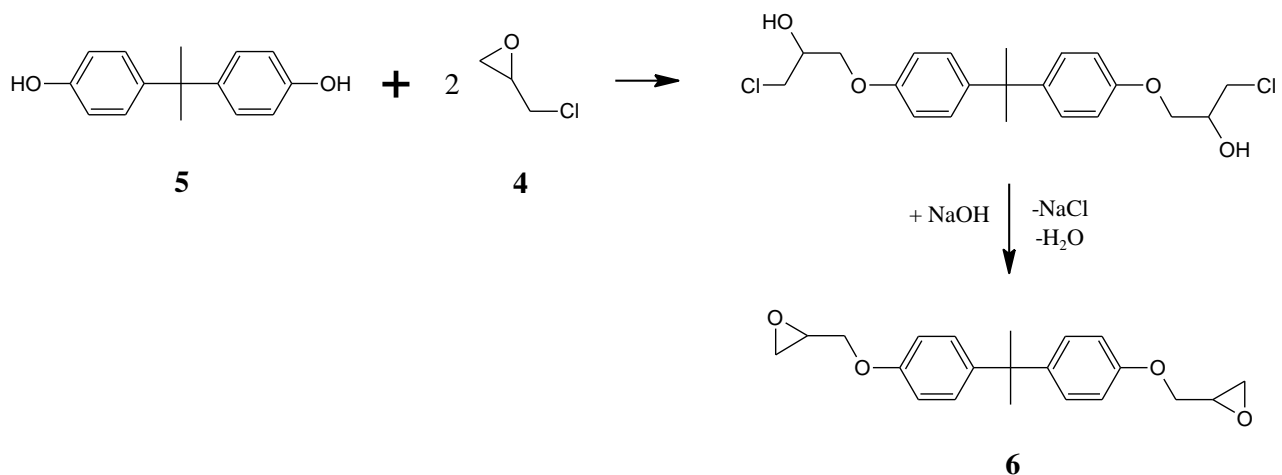


Abbildung 1: Chemische Struktur wichtiger Epoxidharze: Triglycidyl-*p*-Aminophenol (TGPAP) 1, glycidierter Novolak 2, monomerer (n=0) bzw. oligomerer (n=1-5) Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) 3.

Epoxidharze werden in der Regel durch die nukleophile Addition einer Hydroxyl-Verbindung und Epichlorhydrin 4 mit anschließender intramolekularer Eliminierung von Chlorwasserstoff oder durch die direkte Epoxidierung eines Olefins hergestellt. Die wichtigste Klasse von Epoxidharzen ist das Reaktionsprodukt aus Bisphenol A 5 und Epichlorhydrin 4 (Schema 1).^[7] Der entstehende Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) 6 wird kommerziell mit verschiedenen molaren Verhältnissen an Epichlorhydrin 4 synthetisiert, um Produkte unterschiedlicher Molekularmasse zu erhalten (Abbildung 1). Niedrigmolekulare Harze mit n-Werten bis zu 3,7 werden hierbei beispielsweise mit einem Überschuss an Epichlorhydrin 4 und stöchiometrischer Menge an Natriumhydroxid (NaOH) dargestellt.^[5, 6]



Schema 1: Industrielle Darstellung von DGEBA 6 aus Bisphenol A 5 und Epichlorhydrin 4 in Anwesenheit von Natriumhydroxid.^[7]

Der dreigliedrige Oxiranring ist aufgrund der hohen Ringspannung sehr reaktiv und ermöglicht die Addition verschiedener Nukleophile. Daher sind unterschiedliche multifunktionelle Nukleophile als Härter geeignet. Die Verarbeitung mit diesen multifunktionellen Härtern bzw. Polymerisationsinitiatoren lässt ein dreidimensionales, unlösliches und nicht schmelzbares Netzwerk resultieren. Bei den verschiedenen Härtersystemen werden im Allgemeinen zwei Mechanismen unterschieden: Die stufenweise Polyaddition unter Ringöffnung des Oxiranrings (Co-Reaktion) und eine Homopolymerisation mittels latenter Initiatoren. Multifunktionelle Amine, Mercaptane, Novolake oder auch Carbonsäureanhydride kommen in der Regel bei der Polyaddition zum Einsatz.^[8, 9] Typische Vertreter sind in Abbildung 2 gezeigt.

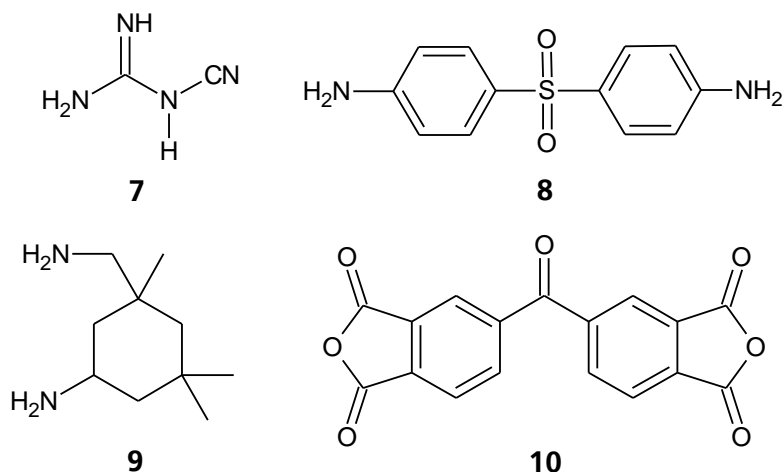


Abbildung 2: Strukturen wichtiger Härter für die stufenweise Polyaddition von Epoxidharzen (Dicyandiamid (DICY) **7**, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS) **8**, Isophorondiamin (IPDA) **9**, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarboxylsäuredianhydrid (BTDA) **10**).

Im Vergleich zur stufenweisen Polyaddition besteht das gebildete polymere Netzwerk der Homopolymerisation aus Etherbrücken, die zwischen den einzelnen Epoxidmonomeren gebildet werden. Es wird hierbei zwischen einer anionischen Homopolymerisation mittels nukleophiler Initiatoren und einer kationischen Homopolymerisation mittels elektrophiler Initiatoren unterschieden. Eine anionische Polymerisation kann mittels Lewis-Basen wie Imidazol **11** oder Triphenylphosphin (PPh₃) **13** initiiert werden, wohingegen bei kationischen Polymerisationen Lewis-Säuren wie die sogenannten Supersäuren bzw. Bortrifluorid als Initiator eingesetzt werden.^[8, 10] Abbildung 3 zeigt mögliche Initiatorstrukturen.

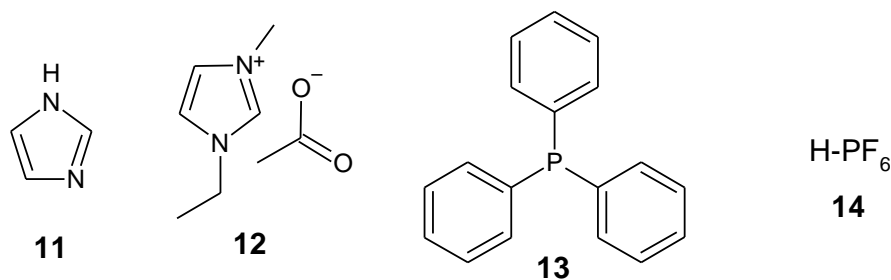


Abbildung 3: Initiatorstrukturen für eine anionische Homopolymerisation (Imidazol **11**, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM-Ac) **12**, PPh₃ **13**) und kationische Homopolymerisation (sogenannte Supersäuren wie Hexafluorophosphorsäure **14**).

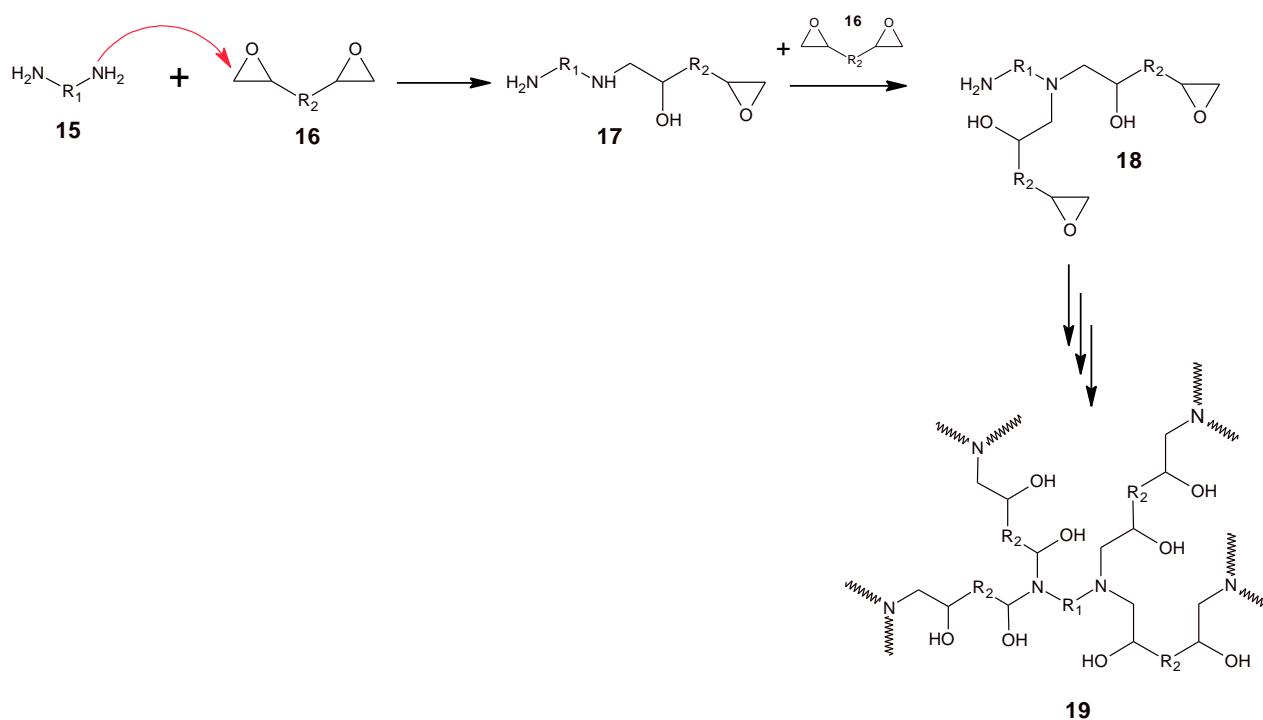
Entscheidend für die Eigenschaften des ausgebildeten Netzwerks ist die Wahl und Menge des Härters.^[8] Die Wahl des geeigneten Härters und der Polymerisationsvariante ist hierbei abhängig von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung. Neben der Viskosität, Topfzeit und letztlich der Reaktivität beeinflussen die Härter auch die Art der chemischen Bindungen und den Grad der Vernetzung. Infolgedessen haben sie einen entscheidenden Einfluss auf die chemische, elektrische und mechanische Leistungsfähigkeit sowie Wärmeresistenz der entstehenden Duomere.^[1] Ein Überblick der Epoxidhärter soll anhand Tabelle 2 gegeben werden, in der einige Härtersysteme mit deren Vor- und Nachteile sowie Hauptanwendungen zusammengestellt sind.^[1]

Tabelle 2: Härter für Epoxidharze.^[1]

Typ	Vorteil	Nachteil	Hauptanwendungen
<i>Aliphatische Amine</i>	geringe Viskosität, Vernetzung bei RT, geringe Kosten	kurze Topfzeit, schnelle Wärmeentwicklung, teilw. Toxizität, hohe Feuchtigkeitsaufnahme, limitierte Hochtemperatur-Anwendung	Fußbodenbeläge, Marine und industrielle Beschichtung, Klebstoffe, Vergussmassen
<i>Cycloaliphatische Amine</i>	geringe Viskosität, lange Topfzeit, Vernetzung bei RT, geringe Toxizität, gute elektr., mech., therm. Eigenschaften (hohe T _G)	langsamere Reaktivität, hohe Kosten	Fußbodenbeläge, industrielle Beschichtung, Verbundwerkstoffe
<i>Aromatische Amine</i>	exzellente Temperatur-Performance (150°C), gute chem. Resistenz, lange Topfzeit, geringe Feuchtigkeitsaufnahme	fest, teilweise unverträglich mit Harzen, lange Härtungszyklen, hohe Temperaturen (150°C), teilweise toxisch	Hochleistungs-Verbundwerkstoffe, Klebstoffe
<i>Anhydride</i>	niedrige Exothermie, gute therm., mech., elektr. Eigenschaften, geringer Schwund und Viskosität, lange Topfzeit, chem. Beständigkeit	lange Härtungszyklen, hohe Temperaturen (200°C)	Verbundwerkstoffe, Vergussmassen
<i>Katalytisch</i>	meist längere Topfzeit, Hochtemperatur-Resistenz	spröde, feuchtigkeits-empfindlich	Klebstoffe, Prepregs, Pulverlack
<i>Dicyandiamid</i>	gute elektr. Eigenschaften, latente Härtung	unverträglich mit Epoxiden, hohe Exothermie	elektr. leitfähige Lamine, Klebstoffe

2.1. Polymerisationsvarianten der Epoxidharze

Der Mechanismus der stufenweisen Polyaddition (Co-Reaktion) basiert auf einer nukleophilen Addition an die Epoxidfunktion unter Ringöffnung des Oxiranrings. Geeignete Nukleophile sind zum Beispiel Diamine, die je nach gewünschter Reaktivität und Anwendung eine aliphatische oder aromatische Struktur aufweisen. Die primären Amine des Diamins **15** werden unter Bildung eines sekundären Amins und einer Hydroxylfunktion (Molekül **17**) an das Epoxidharz **16** addiert. Das entstehende sekundäre Amin kann daraufhin auf gleiche Weise ein zweites Mal an eine weitere Epoxidfunktion addiert werden, so dass durch Einsatz eines mehrfunktionellen Amins ein dreidimensionales Netzwerk **19** entsteht (Schema 2).^[8]

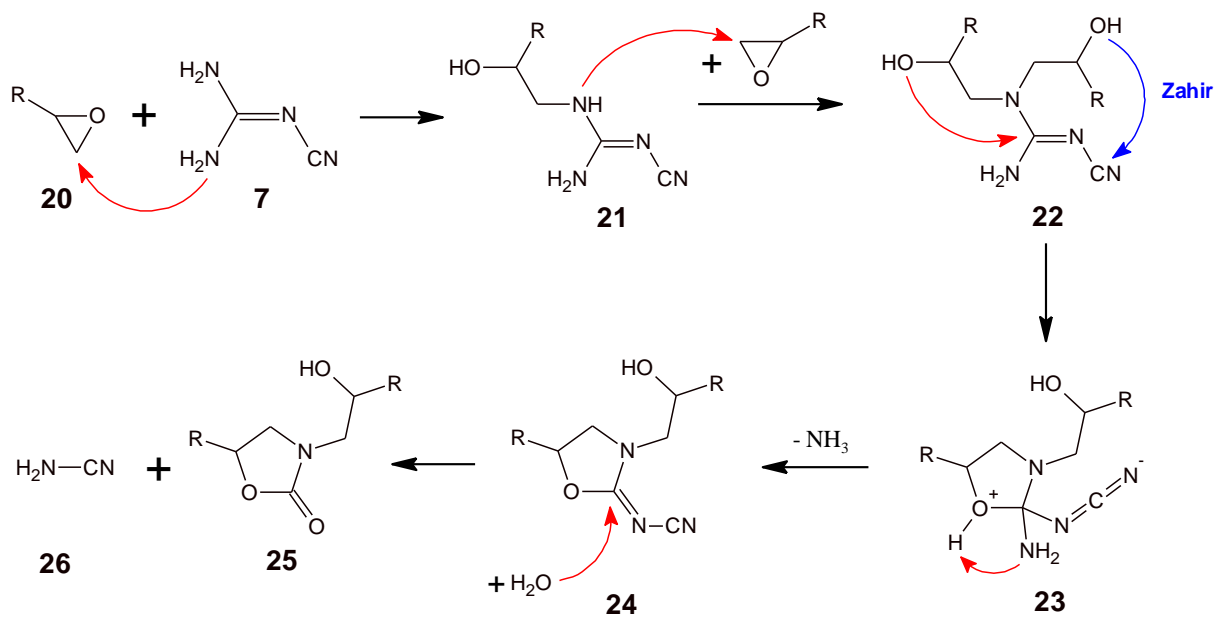


Schema 2: Mechanismus der stufenweisen Polyaddition am Beispiel eines Diamins **15**. Die Amin-Funktionen werden an den Oxiranring des Epoxidharzes **16** addiert und ein sekundäres Amin **17** gebildet. Das sekundäre Amin kann auf gleiche Weise ein zweites Mal an einen Oxiranring addiert werden (tertiäres Amin **18**). Bei stöchiometrischem Einsatz von Amin zu Epoxid entsteht so ein dreidimensionales Netzwerk **19**.

Entscheidend für einen hohen Vernetzungsgrad ist ein stöchiometrischer Einsatz von Amin zu Epoxid. Bei einem höheren oder niedrigeren Verhältnis verbleiben nicht reagierte Epoxid- bzw. Aminfunktionen, die die Vernetzungsdichte im resultierenden Duomer herabsetzen. Die Addition von primären und sekundären Aminen ist sehr effizient, abhängig von der Struktur und Aktivität des Diamins können die Additionen ohne Zugabe eines Katalysators schon bei Raumtemperatur stattfinden.^[9, 11] Durch höhere Säurekonstanten des Amins (z. B. aromatisches Amin^[12]) ist es weiterhin aufgrund der geringeren Reaktivität möglich, die Gel- und Topfzeiten der Harzsysteme zu erhöhen.^[8]

Ein Sonderfall der aminischen Vernetzung stellt die Härtung mit DICY **7** dar. DICY **7** ist ein fester, latenter Härter ($T_M = 208\text{ °C}$) für Epoxidharze. Latente Härter zeichnen sich durch eine verzögerte Initiierung der Epoxidaddition aus, wodurch längere Topfzeiten der Harzmischungen sowie ein Einkomponenten- (1K-) Handling möglich sind. Die latente Wirkung von DICY **7** beruht vor allem auf der schlechten Löslichkeit bei Raumtemperatur (zwei Phasen: fest/flüssig). Die Vernetzung mit Epoxidharzen findet erst bei Temperaturen $\sim 150\text{ °C}$ statt, wobei für flüssige Epoxidharze in der Regel

4-7 Teile pro 100 Teile Epoxid (phr) und für feste Epoxidharze 3-4 phr eingesetzt werden.^[1, 13] Aufgrund der geringen Reaktivität werden meist Beschleuniger wie Imidazole, blockierte Isocyanate oder Harnstoffderivate zugegeben, die Vernetzungen schon bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.^[13, 14] Der Vernetzungsmechanismus von DICY 7 ist sehr komplex und aufgrund vieler gleichzeitig ablaufender Reaktionen bisher nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur sind infolgedessen etliche Reaktionsmechanismen bekannt. Ein allgemein favorisierter Mechanismus wurde 1991 von Gilbert *et al.*^[15] postuliert (Schema 3).

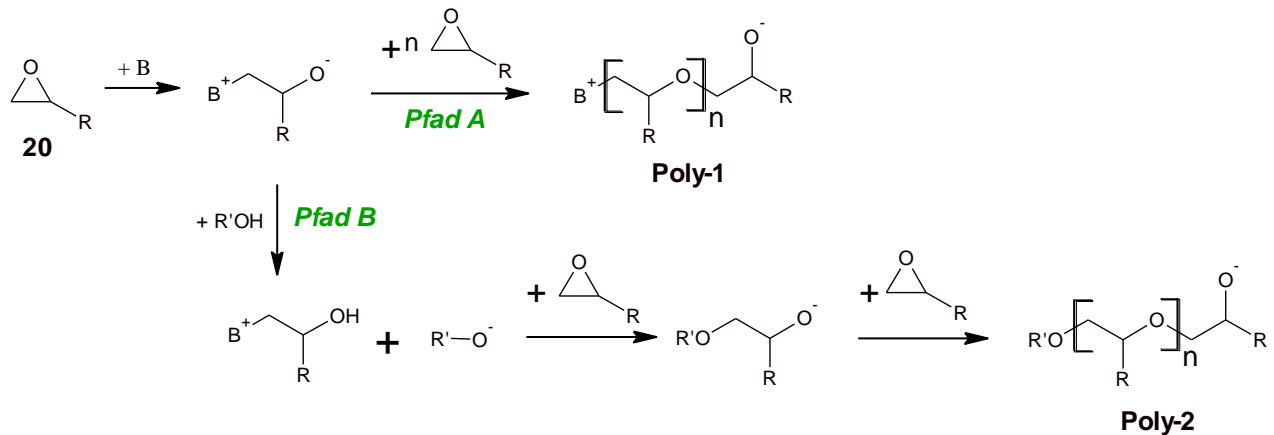


Schema 3: Der Gilbert Mechanismus für die Vernetzung von Epoxidharzen **20** mit DICY **7**.^[15] Zusätzlich ist der unterschiedliche Angriff der Alkoholgruppe an das Nitril, vorgeschlagen von Zahir^[16], verdeutlicht.

Der erste Schritt der Vernetzung beginnt mit einem nukleophilen Angriff von DICY **7** auf die CH₂-Gruppe des Oxiranrings unter Bildung eines alkylierten DICY **21**, gefolgt von einer weiteren Alkylierung des im ersten Schritt reagierten Stickstoffs. Es entsteht ein *N,N*-Dialkyldicyandiamid **22**. Im nächsten Schritt wird ein zwitterionisches, fünfgliedriges Intermediat **23** durch intramolekulare Cyclisierung des entstehenden sekundären Alkohols gebildet. Im Gegensatz zum Mechanismus vorgeschlagen von Zahir *et al.*^[16] greift hierbei die Alkoholgruppe die Imidfunktion nukleophil an, wodurch Ammoniak eliminiert werden kann. Die Cyclisierung im Fall von Zahir geht von einer Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe und dem Nitril aus. Im letzten Schritt wird die Oxazolidinfunktionalität in **24** hydrolysiert und letztlich das Oxazolidinon **25** gebildet. Zusätzlich wird Cyanamid **26** abgespalten, welches, wie der im vierten Schritt eliminierte Ammoniak, weitere Vernetzungsmöglichkeiten bietet. Epoxidharze, die mit Hilfe von DICY **7** ausgehärtet werden, zeichnen sich durch hochvernetzte Strukturen aus und spielen vor allem in der Pulverbeschichtung, als 1K-Klebstoffe und in elektrisch leitfähigen Laminaten eine wichtige Rolle.^[1]

Der Mechanismus der anionischen Homopolymerisation wird durch die initiiierende Wirkung einer Lewis-Base gestartet, wohingegen bei der kationischen Homopolymerisation Lewis-Säuren benötigt werden. Die wichtigsten Initiatoren der anionischen Homopolymerisation sind Imidazole, die ähnlich wie die aliphatischen Amine eine hohe Nukleophilie besitzen. Durch die Zugabe geringer Mengen an Initiator, meist im Bereich von nur wenigen Massenprozenten, wird die Vernetzung eingeleitet. Die Lewis-Base greift hierbei die Oxiranfunktion nukleophil an und startet die anionische Polymerisation

direkt (Pfad A im Schema 4) oder über Deprotonierung der inhärenten Hydroxyl-Gruppen in einem anschließenden Reaktionsschritt (Pfad B im Schema 4).^[8, 17]



Schema 4: Anionische Polymerisation von Epoxidharzen **20** initiiert durch eine Lewis-Base **B**. Es werden duromere Strukturen auf Basis von Poly-1 und -2 erhalten.

2.2. Toughening von Epoxidharzen

Toughness (engl.: Zähigkeit, Zähfestigkeit) ist die Resistenz eines Materials gegen das Versagen entgegen einer mechanischen Kraft. Im Allgemeinen wird diese durch die benötigte Energie eines Prüfkörpers unter bestimmten Belastungsbedingungen zu versagen bestimmt. Für Epoxidharze wird hierbei in der Regel der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{1C}) als mechanischer Kennwert genutzt.^[18]

$$K_{1C} = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y$$

Gleichung 1

σ bezeichnet die von außen angelegte Spannung, a die Risslänge und Y eine von der Probengeometrie abhängige Funktion.

Je nach Anwendungsbereich der Epoxidharze spielen auch weitere Kennwerte eine wichtige Rolle für die Bewertung der Toughness. Vor allem in Klebstoffen kommen zu den kohäsiven auch adhäsive Kräfte zum Substrat hinzu, die über eine Auswertung des K_{1C} -Wertes nicht möglich sind. Zwei wichtige Messgrößen hierfür sind die Zugscherfestigkeit und der Schälwiderstand.^[18] In der Abbildung 4 sind für die erwähnten Kennwerte entsprechende Prüfmethode und -geometrien gegeben. Die Grundlagen und Messprinzipien der Prüfmethode werden im Kapitel 2.3 (S. 29) genauer erläutert.

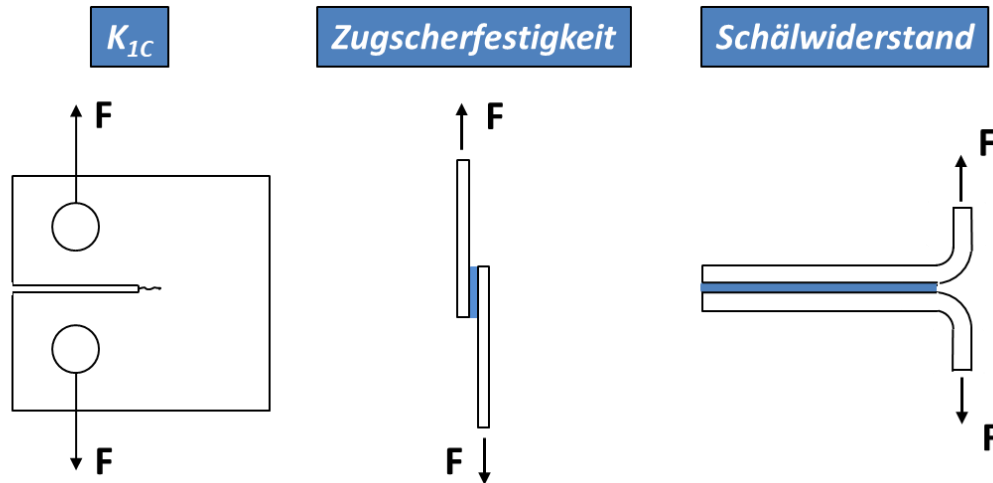


Abbildung 4: Mögliche Prüfmethoden und entsprechende -geometrien für die Bestimmung des K_{1C} 's (CT-Probe), der Zugschersfestigkeit und dem Schälwiderstand (T-Schäl-Prüfung).

Viele verschiedene Methoden sind für die Modifizierung der Epoxidharze zur Verbesserung der Toughness bekannt. Basierend auf den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist ein üblicher Ansatz die chemische Modifizierung der inhärenten Zähigkeit der polymeren Epoxidmatrix. Eine Verbesserung der inhärenten Zähigkeit kann allerdings nur durch eine Reduzierung der Netzwerkdicke im Material erreicht werden, die zu einem Verlust anderer wichtiger Eigenschaften (Glasübergangstemperatur (T_G), Elastizitätsmodul (E-Modul), etc.) führt. Zwei mögliche Methoden sind der Einsatz erhöhter Molekulargewichte des Epoxidharzes oder eine Copolymerisation mit einem flexiblen Monomer bzw. Oligomer, wodurch der Abstand zwischen den Quervernetzungen verringert wird.^[19]

Der gebräuchlichste Ansatz ist die Inkorporierung einer zweiten, dispergierten Toughener-Phase in die vernetzte Epoxidmatrix (Abbildung 5, S. 11). Diese zweite Phase kann aus einem Kautschuk oder anderen Elastomeren, Thermoplasten oder anorganischen Füllstoffen wie Silikaten oder Glaskugeln bestehen. Der Vorteil dieser Variante ist, dass die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, ohne dabei die Vernetzungsdichte der Matrix stark zu beeinflussen. Daher können hohe T_G 's und E-Module beibehalten werden. Eine vollständige Phasenseparation der Toughener wird in der Regel schwer erreicht, da Weichmachereffekte wie verbleibende, gelöste Füllstoffe in der Epoxidmatrix (plasticizer, engl.: gelöster Weichmacher) und in das Netzwerk eingebaute Füllstoffe (flexibilizer, engl.: einpolymerisierter Weichmacher) nicht ausgeschlossen werden können. Abhängig von Kompatibilität, Funktionalität und Härtungsgeschwindigkeit resultieren daher meist geringe Verluste des E-Moduls und der T_G .^[18, 20]

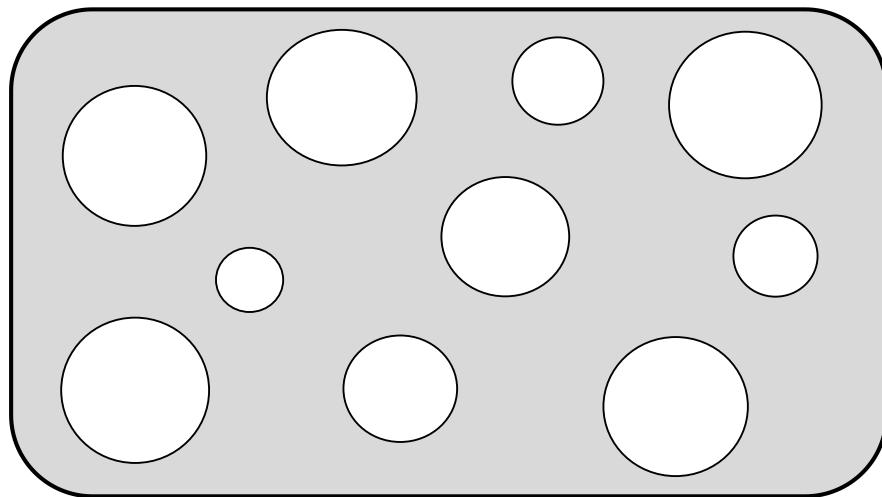
Die Ausbildung der Phasenseparation und Morphologie wird vorwiegend durch eine Polymerisation-induzierte Phasenseparation (PIPS) beschrieben, die thermodynamisch in der Kombination der Flory-Huggins- und der Hildebrand-Gleichung begründet liegt (Gleichung 2).^[20]

$$\frac{\Delta G_m}{V} = \phi_e \phi_r (\delta_e - \delta_r)^2 + RT \left(\frac{\phi_e \ln \phi_e}{V_e} + \frac{\phi_r \ln \phi_r}{V_r} \right) \quad \text{Gleichung 2}$$

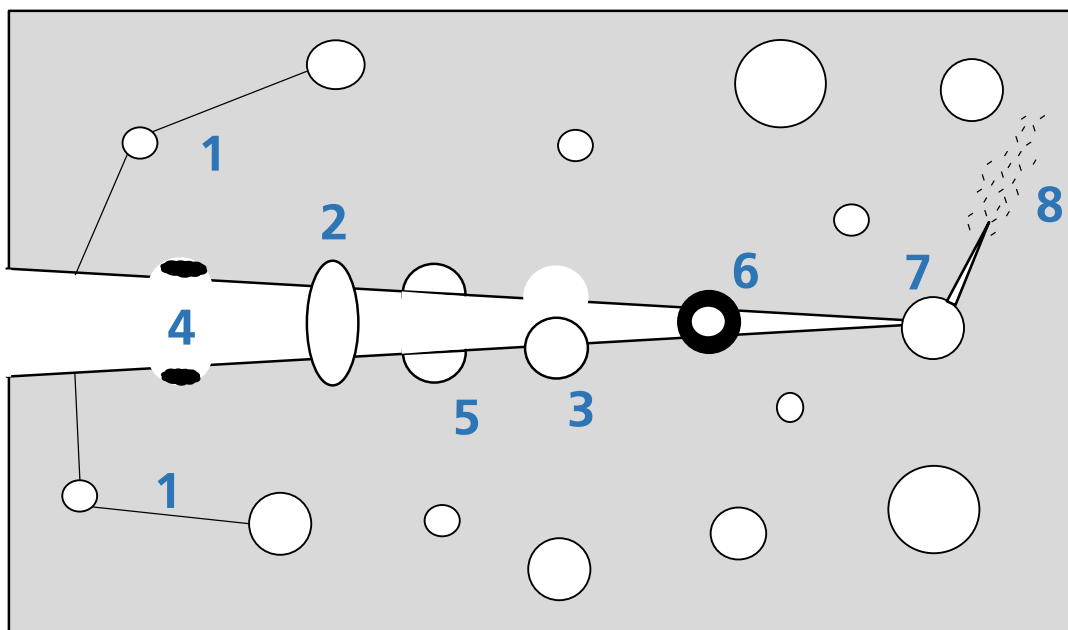
ϕ_e , ϕ_r sind die Volumenanteile, δ_e , δ_r die Löslichkeitsparameter und V_r , V_e die molaren Volumina des Epoxidharzes und Kautschuks.

Vor der Vernetzung ist in der Regel eine ausreichende Löslichkeit der Toughener in dem Epoxidharz gegeben. Übertragen auf Gleichung 2 bedeutet das, dass für die Kompatibilität des Systems $\Delta G_m < 0$ sein sollte. Bei der Vernetzung des Epoxidharzes nimmt das Molekulargewicht stark zu, wodurch sich die molaren Volumen V_e und V_r erhöhen. Aufgrund der potenzierten Differenz der Löslichkeitsparameter ist der erste Term in Gleichung 2 immer positiv. Der zweite Term hingegen ist immer negativ, da ϕ_e , ϕ_r Volumenfraktionen sind ($0 < \phi < 1$) und die Anwendung eines Logarithmus zu negativen Werten führt. Letztlich steigt der zweite Term durch die Erhöhung der molaren Volumen während der Vernetzung an, bis ab einem bestimmten Punkt der Vernetzung $\Delta G_m > 0$ wird und die Phasenseparation des Toughener beginnt. Dieser Punkt, an dem der Toughener die Phasenseparation beginnt, wird als Trübungspunkt bezeichnet.^[21]

Das Bruchverhalten von zähmodifizierten Polymeren involviert mehrere Mechanismen (Abbildung 5, S. 11; Abbildung 6, S. 12), die alle einen Teil zur Bruchzähigkeit des Materials beitragen. Die wichtigsten Mechanismen sind hierbei die Bildung von Scherbändern (1), Streckung (2), Ablösen (3), Bruch (4) bzw. transpartikulärer Bruch (5) des Partikels, Kavitationen im Partikel (6), Rissumleitungen (7), Crazing (engl.: Mikrorisse, 8) und Crack Pinning (9).^[18] In Tabelle 3 sind zusätzlich einige der Mechanismen anhand entsprechender Bruchbilder veranschaulicht.^[22] In der Literatur herrscht keine vollständige Einigkeit darüber, welcher dieser Mechanismen letztlich der entscheidende ist, auch weil Ergebnisse stark von den verwendeten Systemen abhängig sind und sich durchaus stark unterscheiden. Vor allem hinsichtlich der Frage, ob die meiste Energie von den Kautschuk-Partikeln oder der Epoxidmatrix absorbiert werden, differenzieren die Meinungen der Wissenschaftler stark. Allerdings können besonders die Arbeiten von Kinloch *et al.*^[23, 24] und Yee und Pearson^[25] verdeutlichen, dass die Hauptursache für die erhöhte Toughness in plastischen Deformationen der Epoxidmatrix begründet liegt. Die verstärkte plastische Deformation wird durch Interaktionen zwischen dem vor der Risspitze liegenden Spannungsfeld und den Polymerpartikeln hervorgerufen. Aufgrund des deutlich niedrigeren Schubmoduls der Polymerpartikel existieren bei einer Dehnungsbeanspruchung Spannungskonzentrationen in der Epoxidharzmatrix, die nahe dem Äquator der Partikel auftreten und als Initiationsstellen für plastische Scherdeformation dienen. Ein weiterer involvierter Deformationsprozess ist die Partikelkavitation. Die Rolle Elastomer-basierter Partikel ist demnach eine interne Kavitation im phasensepartierten Polymer zu initiieren, welche die hydrostatische Spannung abbaut und somit die Entwicklung verstärkter plastischer Scherdeformationen des duktilen Materials ermöglicht. Zusätzlich wird eine vorausgehende Ausbildung von Scherbändern in der Epoxidmatrix beobachtet.^[23-28]



■ Epoxidharzmatrix ○ Mikrophasensepariertes Polymer



1 - Scherbänder

2 - Streckung

3 - Ablösen

4 - Bruch des Partikels

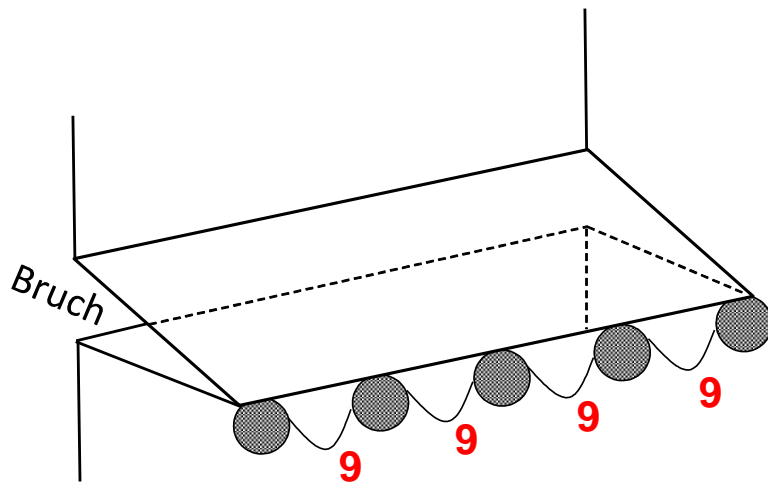
5 - Bruch durch Partikel

6 - Kavitationen

7 - Rissumleitungen

8 - Crazing (Mikrorisse)


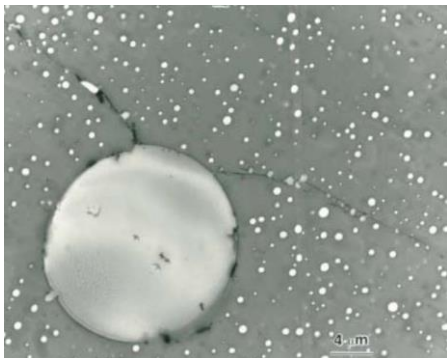
Abbildung 5: Toughening Mechanismen in phasenseparierten Epoxidsystemen.^[18]

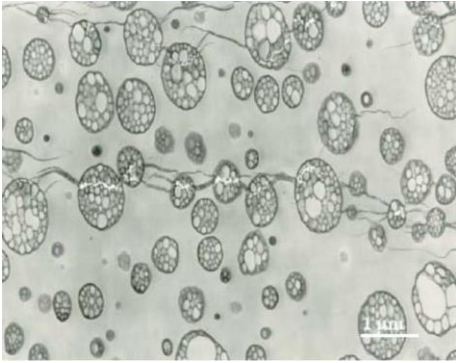
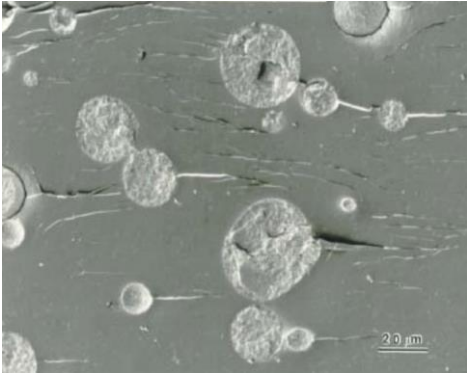
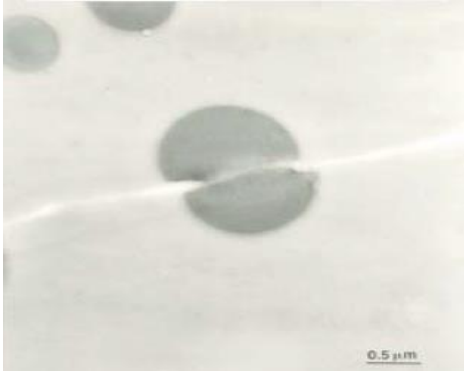
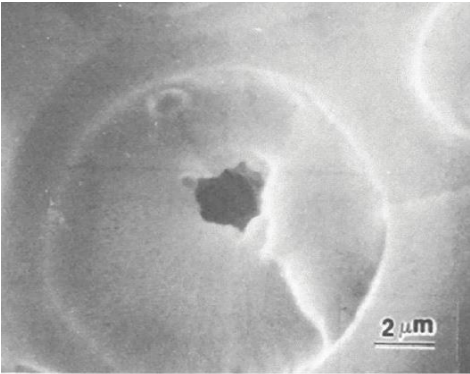


9 - Crack Pinning

Abbildung 6: Crack Pinning Mechanismus. Die Rissfront wird aufgrund der Partikel gebogen und so eine Erhöhung der Toughness erreicht.^[18]

Tabelle 3: Beispiele für die Toughening Mechanismen.^[22, 25]

Toughening Mechanismus	Beispiel
Scherbänder	
Rissumleitungen	

<p>Crazing</p>	
<p>Crack Pinning</p>	
<p>Rissüberbückungen</p>	
<p>Kavitationen</p>	

Die Rolle der Partikelgröße auf den Deformationsmechanismus in Epoxidharzsystemen ist in der Literatur weitgehend untersucht. Viele verschiedene Arbeiten sind zu dem Thema veröffentlicht worden.^[28-34] Untersuchungen des Einflusses der Partikelgröße auf die Brucheigenschaften von Elastomer-modifizierten Epoxidharzen wurden mit Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 200 µm durchgeführt.^[28] Im Allgemeinen sind kleinere Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5,0 µm für ein effizientes Toughening bevorzugt. Partikel mit einem größeren Durchmesser als der angegebene Bereich resultieren in der Regel in vermehrten Rissüberbrückungen, die nur moderate Verbesserungen der Bruchenergie bieten, da Kavitationen in den Partikeln unterdrückt werden.^[34] Die Arbeiten von Sultan und McGarry^[35] konnten den Bereich weiter eingrenzen, da gewünschte Mikrokavitationen erst bei vorhandenen Partikeln mit einem Durchmesser von über 0,1 µm als Hauptmechanismus auftreten. Mit kleineren Partikeln dominieren die matrixbezogenen Scherdeformationen, die ähnlich der Rissüberbrückungen nur moderate Verbesserungen hervorrufen.

Außer Acht gelassen wird bei den erwähnten Studien allerdings ein Toughening-Mechanismus, der in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Vor allem in durchgeführten Zugkriechversuchen mit den elastomermodifizierten Epoxidharzen kann ein beträchtlicher Volumenanstieg beobachtet werden, der auf ein massives Crazing in den Proben hindeutet. Erwähnenswert ist, dass dieser Ansatz von thermoplastischen Materialien abgeleitet ist, in denen das Auftreten von Crazing etabliert ist.^[36] Besonders aktuellere Literaturübersichten^[7, 18] erwähnen verstärkt das Crazing als einen der Hauptmechanismen in Elastomer-modifizierten Epoxidharzen. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikelgröße hierbei einen entscheidenden Einfluss auf den vorliegenden Mechanismus hat. Das Vorkommen von kleinen Partikeln fördert matrixbezogene Scherdeformationen, wohingegen größere Partikel (>1,5 µm) höhere Crazing-Anteile zur Folge haben, ähnlich wie bei den Elastomer-modifizierten Thermoplasten.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der sich aus den unterschiedlichen Einflüssen der Partikelgröße ergibt, ist die Verteilung der Partikel. Untersuchungen hinsichtlich synergistischer Effekte zwischen den einzelnen Mechanismen können durch die Einführung einer bimodalen Partikeldurchmesser-Morphologie durchgeführt werden. Optimale Bedingungen für die Verteilungen sind gegeben, wenn sowohl Scherdeformationen als auch Crazing einen Teil zur Verbesserung beitragen, wie es bei bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen der Fall ist. Kinloch und Hunston^[32] berichten, dass eine bimodale Verteilung (0,1 und 1,3 µm) im Vergleich zu einer unimodalen Verteilung (1,2 µm) zu besseren Ergebnissen führt. Die Wirkung der bimodalen Verteilung ist allerdings nicht vollständig etabliert, weil eine Einführung der Bimodalität ohne gleichzeitige Veränderung anderer wichtiger Parameter schwer durchzuführen ist und so Vergleichbarkeiten eingeschränkt sind.^[7] Doch vor allem die Studien von Chen *et al.*^[37] konnten aufzeigen, dass die synergistischen Effekte trotz gleichbleibender Eigenschaften der Epoxidmatrix aufrechterhalten bleiben. Es wird in den Untersuchungen allerdings nicht auf eine Kombination von Crazing und Scherdeformationen durch Kavitationen für die verbesserte Toughness hingewiesen, sondern eine durch die kleineren Partikel verstärkte Kavitation in den großen Partikeln. Vorgeschlagen werden vermehrt auftretende Scherbändern zwischen großen Partikeln, deren kritische Belastung durch die kleinen Partikel zwischen diesen großen Partikeln gesteigert wird und so zu verstärkten Kavitationen in den größeren Partikeln sowie verstärkten plastischen Scherdeformationen der anliegenden Epoxidmatrix führt.

Welche Mechanismen letzten Endes in den schlagzähmodifizierten Epoxidharzen auftreten, ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig: Charakter des Füllstoffs, Matrixtyp, Härter, Temperatur und Belastungsrate.^[38] Aufgrund dessen sind die Ergebnisse in der Literatur teilweise sehr unterschiedlich,

vor allem in Hinsicht auf das grundlegende Verständnis der Mechanismen und deren Abhängigkeiten. Beobachtete Ergebnisse müssen daher immer hinsichtlich aller Faktoren vergleichend betrachtet werden. Generell können Toughener in sechs verschiedene Typen eingeteilt werden, welche im Folgenden vorgestellt werden und der aktuelle Stand der Forschung anhand typischer Beispiele wiedergegeben wird.

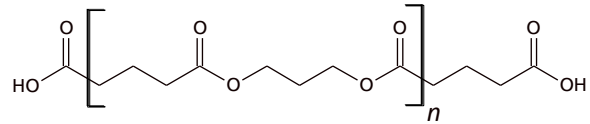
2.2.1. Flüssige Reaktivkautschuke

Die wichtigste Klasse an Toughener, die weitverbreitet in duromeren Harzen angewendet werden, sind die so genannten „flüssigen Reaktivkautschuke“. Sie sind meist löslich im Epoxidharz und besitzen eine relativ niedrige Viskosität.^[3] Für eine effiziente Zähmodifizierung im gehärteten Zustand muss der flüssige Reaktivkautschuk chemisch an die Epoxidmatrix gebunden sein, da eine schwache Bindung der phasenseparierten Partikel mit der Epoxidmatrix zu einem Ablösen der Partikel führen kann.^[21] Außerdem kann eine Konzentrationserhöhung von freiem Kautschukmolekülen eine Schwächung der Klebverbindung an der Grenzfläche hervorrufen und so einen substanziellen Abfall der Adhäsionsfestigkeit zur Folge haben.^[39] Generell fördert ein hohes Molekulargewicht des Toughener die Phasenseparation und Toughness, allerdings begünstigt ein niedrigeres Molekulargewicht die Kompatibilität mit dem Epoxidharz und mindert unerwünschte Viskositätszunahmen.^[3]

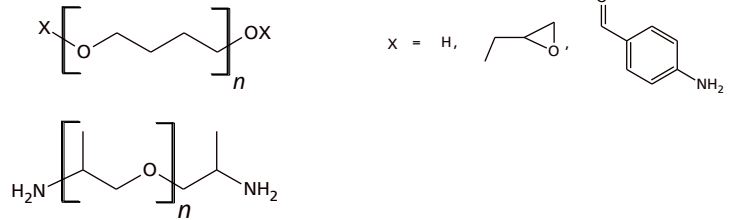
Eine Vielzahl an flüssigen Reaktivkautschuken steht dem Fachmann zur Verfügung, wenn alle verfügbaren Polymerisationsprozesse für funktionalisierte Elastomerpolymere und -oligomere einbezogen werden. Einige Beispiele sind in der Abbildung 7 dargestellt.

Die verbreitetste und meist untersuchteste Gruppe an Toughener sind die Copolymere aus Acrylnitril und Butadien (NBR, Nitrilkautschuke in Abbildung 7). Viele der flüssigen Reaktivkautschuke in Abbildung 7 sind typische Weichmacher, aber keine effizienten Toughener.^[3] Mit den NBR wurde zum ersten Mal erreicht, dass ein anfangs als Weichmacher fungierender Reaktivkautschuk zu einem effizienten Toughener modifiziert werden konnte. Besonders das Zusammenspiel der dem Harzsystem angepassten Kompatibilität und der Adhäsion zwischen den Grenzflächen der entstehenden dispergierten Mikrophasen kann hervorragend am Beispiel der NBR verdeutlicht werden. Ohne Acrylnitril, das eine gute Löslichkeit im Epoxidharz besitzt, ist das funktionalisierte Polybutadien sowohl mit dem Epoxidharz als auch der -matrix nicht kompatibel, so dass eine makroskopische Phasenseparation während der Vernetzung resultiert. Je höher der Acrylnitrilgehalt ($\%_{\text{ACN}}$) im Copolymer gewählt wird, desto höher wird auch die Kompatibilität zum Epoxidharz hinsichtlich der Löslichkeitsparameter und Phasenseparationen finden infolgedessen an einem späteren Zeitpunkt der Vernetzung statt.^[3] Die später einsetzende Phasenseparation wirkt einer Makrophasenseparation während der Aushärtung entgegen. Weiterhin werden die durchschnittlichen Durchmesser der Partikel gravierend beeinflusst. Die verbesserte Kompatibilität durch die Co-Polymerisation mit Acrylnitril resultiert in kleineren Partikeldurchmessern, die ab einem bestimmten Verhältnis an Acrylnitril zu Butadien in einer einphasigen Morphologie resultiert.^[40] Die von Drake *et al.*^[41] durchgeführten Versuche am Beispiel der Carboxyl-terminierten NBR (CTBN) mit einem DGEBA-basierten Epoxidharz belegen, dass die resultierende Leistungsfähigkeit bei Veränderung des Acrylnitrilgehalts ein Maximum besitzt (Abbildung 8).^[3, 40] Ein Acrylnitrilgehalt über 30 % führt zu einer einphasigen Morphologie, die mit einem Verlust der mechanischen Eigenschaften einhergeht.^[21] Außer dem Acrylnitrilgehalt wurde auch der Einfluss der Molekulargewichte und terminale Funktionalitäten untersucht. Höhere Molekulargewichte führen zu einer niedrigeren Kompatibilität und haben größere Partikeldurchmesser zur Folge. Bei den Funktionalitäten schneiden die CTBN am besten ab (Tabelle 4).^[7, 42, 43]

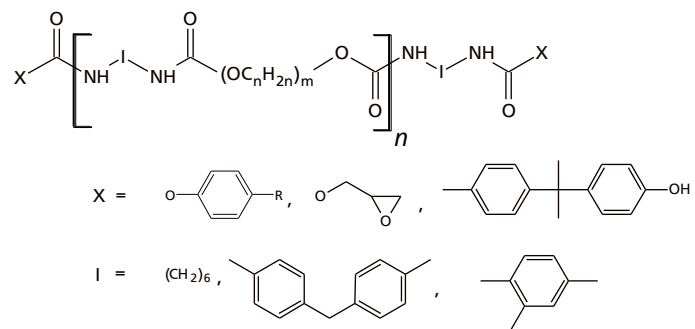
Polyester



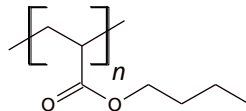
Polyether



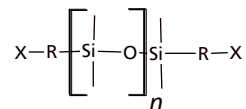
Polyurethane



Acrylate



Silikone



Nitrilkautschuke

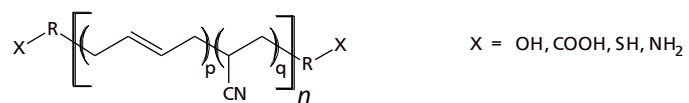


Abbildung 7: Wichtige flüssige Reaktivkautschuke für das Toughening von Epoxidharzen.^[3]

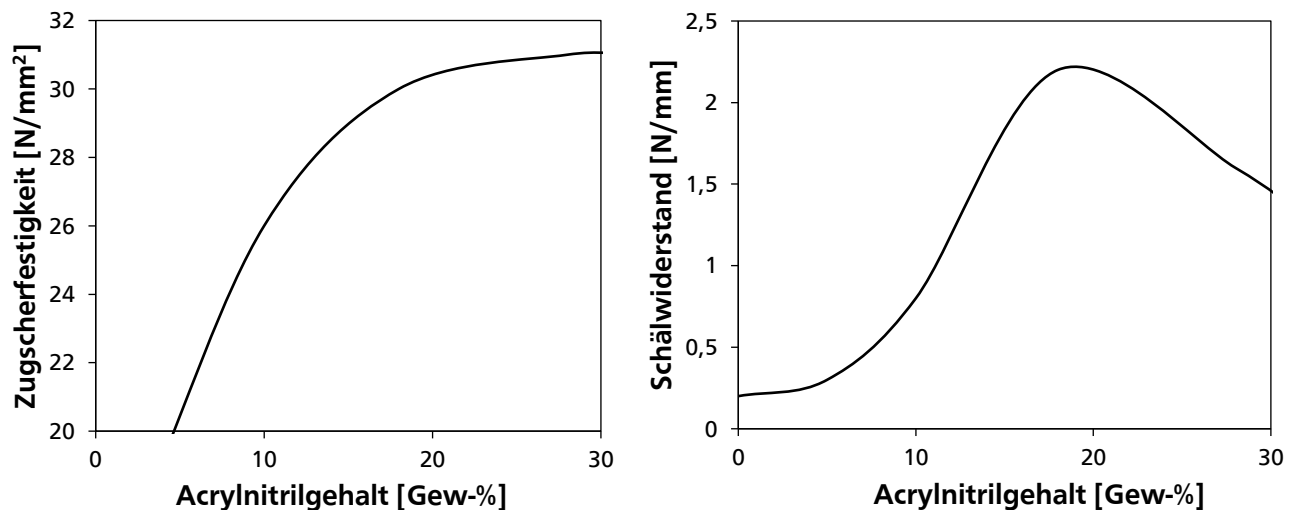


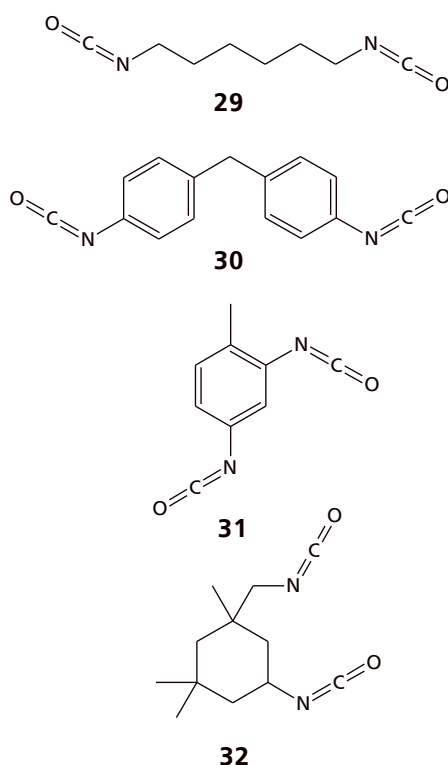
Abbildung 8: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit (links) und des Schälwiderstandes (T-Schälkraft, rechts) vom Acrylnitrilgehalt im CTBN. DGEBA wird als Epoxidharz verwendet.^[41]

Tabelle 4: Effekt der Funktionalität auf die Toughening-Eigenschaften der NBR.^[42]

Elastomer	Funktionalität	Bruchenergie G_{1c} [kJ/m ²]
CTBN	Carboxyl	2,8
PTBN	Phenol	2,6-3,0
ETBN	Epoxid	1,8-2,5
HTBN	Hydroxyl	0,9-2,6
MTBN	Mercaptan	0,2-0,4

Eine weitere wichtige Klasse der flüssigen Reaktivkautschuke sind oligomere Alkylenoxide wie Hydroxyl-terminiertes Polypropylenoxid (PPG) oder Polytetrahydrofuran (PolyTHF). Die eingesetzten Molekulargewichte reichen hierbei von 500 bis 3000 g/mol. Anwendung finden die als di- oder trifunktionell einsetzbaren Polyalkylenoxide vor allem in Anhydrid-härtenden Epoxidharzen.^[44] Im Fall andere Härtersysteme müssen die endständigen Hydroxylgruppen in reaktivere Endgruppen umfunktioniert werden.^[45] Wichtige Endgruppen sind hierbei Isocyanate, Amine oder Carboxyl-Funktionen. Isocyanat-terminierte Polyalkylenoxide werden üblicherweise durch einen Überschuss an Diisocyanaten und Dibutylzinndilaurat (DBTL) als Katalysator endverschlossen. Anschließend werden die Isocyanate durch die Addition von Aminen und Alkoholen zu Harnstoffen und Urethanen deaktiviert. Diese blockierten Isocyanate spielen eine große Rolle, da die Schutzgruppen abhängig von der gewählten chemischen Bindung beim Erhitzen während der Aushärtung wieder deblockieren und freie Isocyanatgruppen freigesetzt und somit aktiviert werden.^[46] Gängige Deaktivierungsmittel sind Monophenole^[47] oder Bisphenole^[48], aber auch sekundäre Amine^[49] wie Diisopropylamin. Die Isocyanat-terminierten Polyether können ebenfalls ähnlich den NBR's mit dem Epoxidharz präpolymerisiert werden. Eine Addition der Isocyanatgruppe an Oxiranfunktion des Epoxidharzes ist allerdings sehr träge und hinsichtlich der Selektivität schwer zu kontrollieren, weshalb meist die inhärenten Hydroxylgruppen des Epoxidharzes für eine Addition an das Isocyanat zur Formung des Präpolymers genutzt werden.^[50] In Abbildung 9 sind wichtige Diisocyanate und Blockierungsmittel dargestellt.

Diisocyanate



Blockierungsmittel

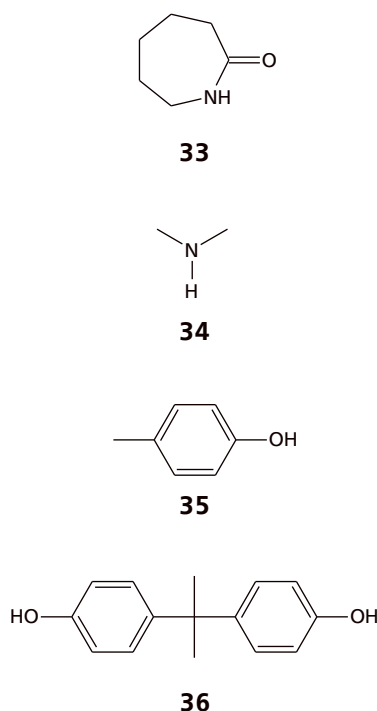
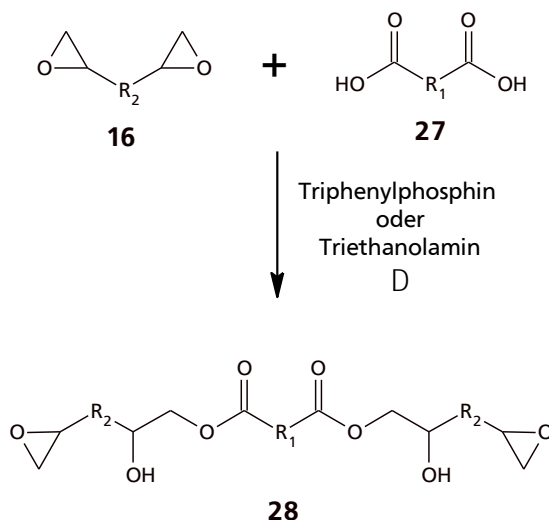


Abbildung 9: Wichtige Diisocyanate (Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) **29**, Methyldiphenylisocyanat (MDI) **30**, Toluol-2,6-diisocyanat (TDI) **31**, Isophorondiisocyanat (IPDI) **32**) und Blockierungsmittel (ε-Caprolactam **33**, Dimethylamin **34**, p-Kresol **35**, Bisphenol A **36**).^[51]

Umesterungs- bzw. Veresterungsreaktionen ermöglichen die Terminierung der Polyalkylenoxide mit Amin- und Carboxylgruppen. Carboxyl-terminierte PPG's können z. B. durch Veresterung von PPG und Adipinsäure synthetisiert werden, welches zur Entwicklung eines bei moderaten Bedingungen aushärtenden, schlagzähmodifizierten Klebstoffes beitragen kann.^[52] Unterschiedliche Molekulargewichte und Elastomer-konzentrationen im Epoxidharz wurden untersucht. Für ein effizientes Toughening muss das Molekulargewicht der modifizierten PPG's über 5000 g/mol liegen und Elastomerkonzentrationen von 15 phr sind bevorzugt. Die Zugscherfestigkeiten können um das Dreifache und der Schälwiderstand (T-Schälkraft) um das Fünffache gesteigert werden, was vergleichbar mit den Werten der CTBN-modifizierten Epoxidharze ist.^[52, 53] Weiterhin wurden Amin-terminierte Polyethylenglykole (PEG) von Banthia *et al.*^[54] untersucht. PEG-600 wird mit *p*-Aminobenzoesäure verestert und anschließend mit dem Epoxidharz präpolymerisiert. Eine optimale Konzentration liegt bei 12,5 phr vor, bei der die Schlagzähigkeit und Haftfestigkeit um das Zweifache gesteigert werden können.^[54]

Viele preiswerte Weichmacher und Toughener werden mit Carboxyl-^[55] oder Hydroxyl-terminierten^[56] Polyester hergestellt, wobei ebenfalls Endfunktionalisierungen zu Urethan-Präpolymeren bekannt sind.^[57] Sie werden durch nicht stöchiometrische Polykondensationen von di- oder trifunktionellen Carbonsäuren (z. B. Adipinsäure) und Di- oder Triolen (z. B. 1,6-Hexandiol) synthetisiert. Polyester besitzen eine sehr gute Löslichkeit in den Epoxidharzen.^[3] Lohse *et al.*^[55, 58] beschäftigten sich mit den grundlegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Carboxyl-terminierten Systeme. Hydroxyl-terminierte Polyester können in Bezug auf Schlagzähigkeit und Bruchzähigkeit (K_{1C}) bis auf das Dreifache vom reinen Epoxidharz ansteigen.^[56]

Für eine optimale Phasenvermittlung an der Grenzfläche spielt die Reaktivität der terminalen Funktionen eine entscheidende Rolle. Abhängig vom Härter und der Reaktivität der gewählten Endgruppe müssen die Polymere im Fall der flüssigen Reaktivkautschuke deswegen in der Regel mit dem Epoxidharz präpolymerisiert werden (Schema 5).^[59-61] Vor allem bei aminischen Härtings-Systemen werden Additionsreaktionen zwischen den üblichen terminalen Funktionen (Carboxyl-, Phenol- oder Hydroxylgruppe) und der Epoxidfunktion weitgehend unterdrückt, weshalb nach der Aushärtung eine schwache Bindung an der Grenzfläche der Elastomerpartikel und Epoxidmatrix vorherrscht. Durch die Formung eines Addukts mit dem Epoxidharz (Präpolymer) wird die Interaktion zwischen Elastomer und Epoxidmatrix gesteigert.^[20]



Schema 5: Präpolymerisierung eines Carboxyl-terminierten Polymers **27** mit einem Epoxidharz **16** durch geeignete Katalysatoren wie PPh₃ **13** oder Triethanolamin. Es entsteht ein Epoxid-terminiertes Präpolymer **28**.^[3]

Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Morphologie und resultierende Leistungsfähigkeit der Systeme auch von der Kinetik der Aushärtung und Volumenfraktion des Elastomers abhängig sind.^[29] Ein Volumenanteil bis 25 Gew.-% führt in der Regel zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit. Das Überschreiten dieser Grenze lässt eine Phaseninversion folgen und führt zu einer schlechteren Leistungsfähigkeit.^[38] Auch die Variation der Härtungskinetik hat einen maßgebenden Anteil auf die Effektivität der resultierenden Partikel. Je schneller die Aushärtung durchgeführt wird, desto weniger Zeit wird den Partikeln zur Phasenseparation gegeben und Weichmachereffekte werden erhöht.^[61]

2.2.2. Blockcopolymere

Im Allgemeinen kann das molekulare Design von polymeren Toughener-Systemen zum Ausgleich der Kompatibilität zum Epoxidharz durch zwei Wege erreicht werden. Entweder werden die kompatiblen Co-Monomer-Einheiten statistisch in die weniger kompatible Polymerkette eingebaut oder die verschiedenen kompatiblen Polymertypen werden blockweise miteinander verbunden. Die entstehenden Blockcopolymere stellen hierbei eine Sonderform der flüssigen Reaktivkautschuke dar, da sich die Eigenschaftsprofile stark von denen der statistischen Copolymere unterscheiden können. In der Literatur werden die Blockcopolymere daher meist getrennt von den flüssigen Reaktivkautschuken betrachtet. In Abbildung 10 sind verschiedene Blockcopolymere dargestellt, die wichtige Polymertypen unterschiedlicher Kompatibilität beinhalten.^[3]

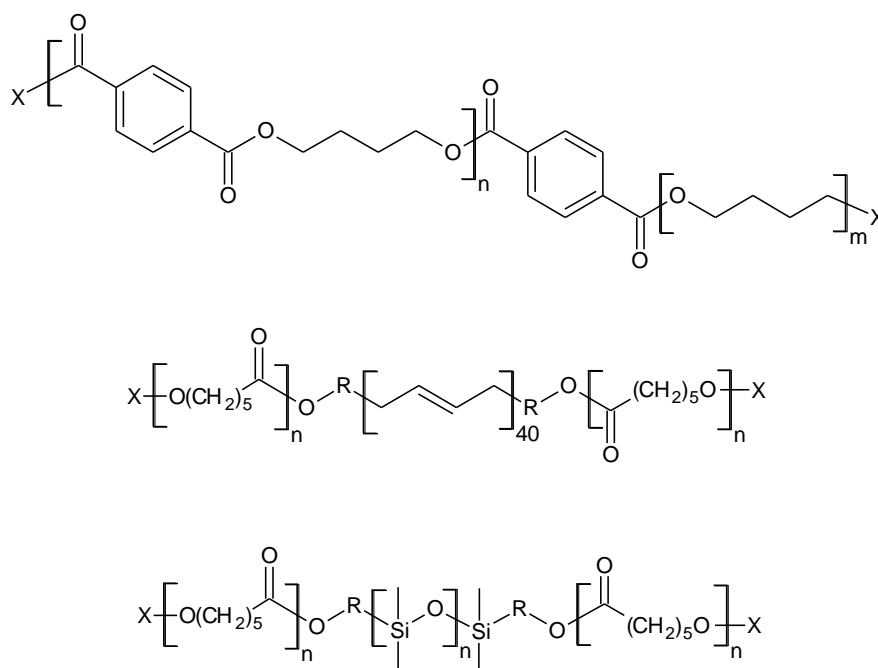


Abbildung 10: Blockcopolymere für das Toughening von Epoxidharzen mit kompatiblen und nicht kompatiblen Polymersegmenten.^[3]

Anders als bei den statistischen Copolymeren ist der amphiphile Charakter der Blockcopolymere stärker ausgeprägt. Resultierend daraus können Morphologien im Nanometerbereich erhalten werden, die besonders in den letzten Jahren ein großes Interesse geweckt haben.^[62] Sowohl Diblock- als auch Triblockcopolymere können selbstorganisierend hierarchische Unterstrukturen im Nanometermaßstab bilden, deren Partikelformen sphärische oder wurmförmliche Mizellen sowie Vesikel einschließen.^[63-65] Mit lediglich 5 Gew.-% Blockcopolymer können signifikante Steigerungen der Bruchzähigkeit erreicht werden. Detaillierte mechanistische Untersuchungen mittels REM offenbarten Scherbänder der Matrix als dominanten Mechanismus, die durch Partikelkavitationen ausgelöst werden.^[62] In Kontrast zu den typischen flüssigen Reaktivkautschuken steht ebenfalls der geringere Einfluss auf die T_G und das E-Modul.^[62]

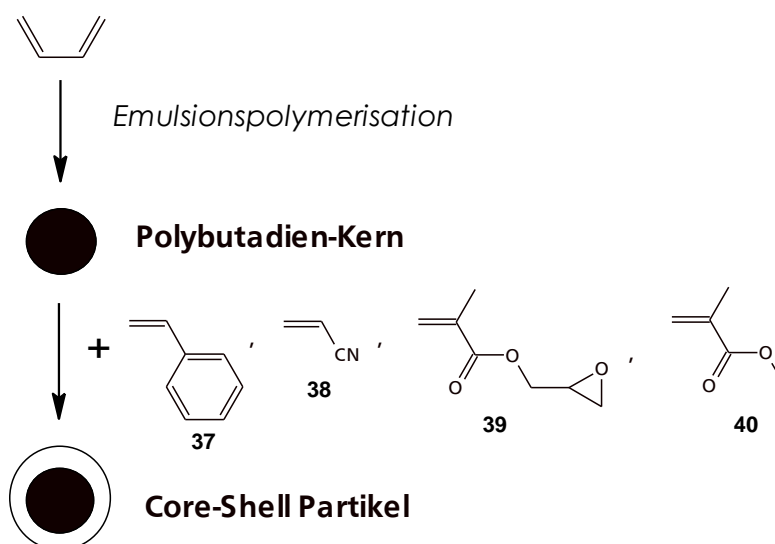
Die Pionierarbeit der Blockcopolymerentechnologie wurde vor allem von Hoeschele^[66] durchgeführt. Er entdeckte, dass Festigkeit und Toughness von Epoxidharzen durch Einarbeitung von thermoplastischen Polyesterblockcopolymeren, die PolyTHF als Weichsegment enthalten, deutlich verbessert werden können. Während durch die Polyalkylenoxide die duromere Matrix flexibilisiert bzw. weicher gemacht wird, sorgt die Kombination aus Polyester- und Polyethersegmenten für eine erhöhte Festigkeit und Toughness. Stark inkompatible Polymersegmente wie Polybutadiene^[67] oder Polysiloxane^[68] können durch Anbinden von Polyesterblöcken bevorzugt auf Basis von Polycaprolacton kompatibelisiert werden. Die Blocklänge der einzelnen Polymere spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Ab einer bestimmten relativen Blocklänge der kompatiblen Polyestersegmente wird das gesamte Polymer im Epoxidharz löslich und kann so für das entsprechende Epoxidharz maßgeschneidert werden.^[3]

Vor allem Triblockcopolymere auf Basis von Polystyrol, Polybutadien und MMA (kurz: SBM) spielen eine große Rolle. Die SBM Blockcopolymere sind leicht löslich in den meisten Epoxidharz-Amin-Mischungen. Eine ausreichende Löslichkeit über den gesamten Härtungsvorgang zu gewährleisten, stellt sich allerdings für viele Harz-Härter-Gemische als problematisch heraus.^[69] Mit Hilfe einer Funktionalisierung der Blockcopolymere mit reaktiven Gruppen kann dieses Löslichkeitsproblem

behooben werden. Im Gegensatz zu den flüssigen Reaktivkautschuken sind bei den Blockcopolymeren reaktive Funktionalisierungen allerdings nicht essentiell notwendig.^[63]

2.2.3. Core-Shell-Partikel

Wie im Kapitel 2.1. verdeutlicht, hängt die Ausbildung der elastomeren Mikropartikel im Fall der flüssigen Reaktivkautschuke von vielen Parametern ab, die alle einen Einfluss auf Morphologie und Leistungsfähigkeit der modifizierten Epoxidharze haben. Eine Kontrolle der Phasenseparation sowie die Betrachtung einzelner Parameter wird hierdurch erschwert.^[21] Diese Probleme können durch vorgeformte, in dem Epoxidharz unlösliche und nur dispergiert vorliegende Partikel minimiert werden. Diese vorgeformten Partikel werden in der Regel durch eine Emulsionspolymerisation hergestellt, wodurch die Partikelgrößen kontrolliert und genau eingestellt werden können. Zusätzlich ermöglicht der Prozess eine Modifizierung der Grenzflächenadhäsion des Polymerkerns durch die Pfropfpolymerisation („Grafting“) kompatibler Polymerschalen (Schema 6).^[3, 21] Es ergeben sich sogenannte Core-Shell-Partikel (CSP, engl.: Kern-Schale-Partikel), die zusätzlich an der Schale mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden können.



Schema 6: Vereinfachtes Schema für die Synthese der CSP in Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen. Im dargestellten Beispiel wird ein Polybutadien-Kern verwendet, dessen Schale mit Styrol **37**, Acrylnitril **38**, 2,3-Epoxypropylmethacrylat **39** oder Methacrylsäuremethylester **40** aufpolymerisiert werden kann.^[3]

Das Elastomer (z. B. Polybutadien, Schema 6) wird mittels Emulsionspolymerisation in Mizellen geformt, um einen leicht vernetzten Polymerlatex mit definierter Partikelgröße zu erhalten. Die Partikelgrößen variieren von 0,1 bis 20 μm , wobei ebenfalls bimodale Verteilungen hergestellt werden können.^[3] Anschließend wird eine thermoplastische Polymerschale an den elastomeren Kern aufgepfropft, die in der Regel aus Styrol-Acrylnitril- oder Styrol-Methacrylsäuremethylester- (MMA-) Copolymeren besteht.^[70] Die Kompatibilität der CSP kann so abhängig vom Acrylnitril- bzw. MMA-Gehalt auf die Epoxidharze maßgeschneidert werden. Typischerweise werden die CSP in einem semikontinuierlichen Prozess mit unterstöchiometrischer Monomerzugabe hergestellt.^[71] Wie bei den flüssigen Reaktivkautschuken wird bei den CSP ebenfalls davon ausgegangen, dass Partikelkavitationen und folgende Scherdeformationen der Epoxidmatrix den Hauptanteil zum Toughening-Mechanismus beitragen.^[72-74]

Die vorgeformten CSP werden in das Epoxidharz eingearbeitet und durch mechanisches Vermischen dispergiert. Ein kritischer Parameter für die CSP ist daher das Dispersionsvermögen, welches durch die Modifizierung der Polymerschale beeinflusst werden kann.^[21] Quan *et al.*^[75] konnten die Clustergröße der CSP von 3-5 μm auf 1-3 μm reduzieren, indem sie die Polymerschale durch Zugabe von Divinylbenzol **41** teilweise vernetzen. Auch die Zugabe von 2,3-Epoxypropylmethacrylat (GMA) **39** oder Acrylnitril **38** kann die Clustergröße weiter verringern. Lin *et al.*^[76, 77] synthetisierten CSP mit einem Butylacrylat-Kern und einer vernetzten GMA-MMA-Schale und untersuchten zusätzlich die Auswirkung auf den Toughening-Effekt für DGEBA-basierte Epoxidharze. Sie fanden heraus, dass vernetzte Polymerschalen nicht nur ein verbessertes Dispersionsvermögen zur Folge haben, sondern daraus ebenfalls verbesserte Toughening-Eigenschaften im Vergleich zu vernetzten Polymerkernen resultieren. Im Kontrast dazu stehen die Ergebnisse von Sue *et al.*^[78], in deren Untersuchungen die Zusammensetzung der Schale mit den Monomeren Styrol **37**, Acrylnitril **38**, GMA **39** und MMA **40** variiert werden. Die Veränderung des GMA-Anteils von 30 Gew-% auf 0 Gew-% hat hierbei keinen Einfluss auf die Bruchzähigkeit, wohingegen Acrylnitril **38** einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Epoxidharze zeigt. Die Zugabe von GMA **39** verbessert lediglich das Dispersionsvermögen. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse von Quan *et al.*^[75] und Sue *et al.*^[78] für die Modifizierung der Polymerschale von CSP dargestellt.

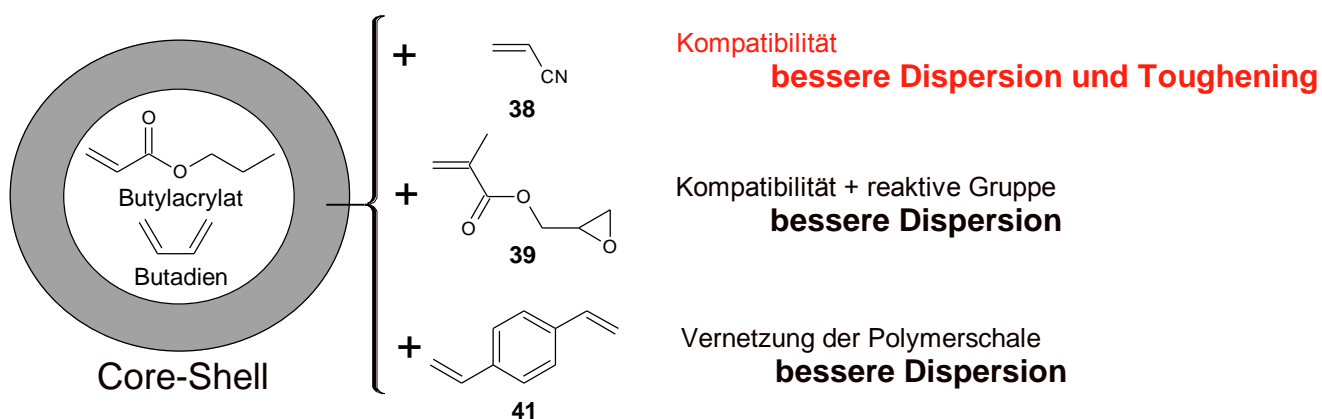


Abbildung 11: Modifizierung der Polymerschale von CSP und deren Auswirkung am Beispiel von Acrylnitril **38**, GMA **39** und Divinylbenzol **41**.^[75, 78]

Kim *et al.*^[73] erforschten die Abhängigkeit der Größe der CSP auf die Bruchzähigkeit von zwei Epoxidharzen mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte. Die CSP basieren auf einem Butylacrylat-Kern, einer MMA-Schale und werden mit verschiedenen Partikeldurchmessern von 0,16 bis 1,2 μm hergestellt. Für das weniger vernetzte Epoxidharz kann eine verbesserte Bruchzähigkeit bei niedrigeren Durchmessern bis 0,4 μm beobachtet werden. Wenn der Durchmesser unter 0,2 μm reduziert wird, nimmt die Bruchzähigkeit aufgrund einer Einschränkung der Partikelkavitation ab. Bei dem höher vernetzten Epoxidharz hingegen kann keine Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von dem Partikeldurchmesser bestimmt werden. Die Anwendungen können daher zusätzlich die große Bedeutung des Zusammenspiels von Toughener und gewähltem Epoxidharz verdeutlichen.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Konzentration der CSP. Zwar hat die Konzentration aufgrund der vorgeformten Partikel keinen Einfluss auf den Partikeldurchmesser, doch konnten Ortiz *et al.*^[79] bei deren Untersuchungen mit DGEBA-basierten Epoxidharzen eine Korrelation zwischen Bruchenergie und der Konzentration feststellen. Die Bruchenergie nimmt mit einer erhöhten Elastomerkonzentration zu,

bis sie ab einem Wert von 10 phr konstant bleibt. Die optimale Konzentration kann allerdings abhängig vom Charakter und der Partikelgröße der CSP variieren.^[76]

2.2.4. Anorganische Füllstoffe

Der Zusatz von Füllstoffen dient im Gegensatz zu Streckmitteln, die vorrangig vor dem Hintergrund einer Verbilligung und zum Teil auch Qualitätsminderung gesehen werden müssen, ausschließlich dem Zweck, Epoxidharzen genau definierte mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften zu verleihen. Als Füllstoff sind solche festen und nichtflüchtigen Substanzen anzusehen, die den Epoxidharzen gegenüber ein inertes Verhalten aufweisen. Sie befinden sich in der Regel jeglichen Reaktionen der Monomer- und Polymermoleküle in der Polymersubstanz unbeteiligt.^[4]

Die wichtigsten Eigenschaften der Füllstoffe hinsichtlich der jeweiligen Anwendung sind deren chemische Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Dichte, Benetzbarkeit, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient und gegebenenfalls elektrische Leitfähigkeit. Vorwiegend werden folgende Substanzen angewendet: Pyrogene Kieselsäuren, Quarzmehl, Kalksteinmehl, Kalzium- oder Kalzium-Magnesium-Carbonate, Bariumsulfat oder Glasfasern. Es handelt sich somit in der Regel um anorganische, meist kristalline Partikel.^[4]

Anorganische Partikel sind in der Lage, sowohl mechanische als auch elektrische Eigenschaften der Epoxidmatrix zu verbessern und sind deshalb ideale Kandidaten für die fortgeschrittene Anwendungstechnik.^[18] Diese Füllstoffe haben viele Vorteile: geringe Kosten, herabgesetzter Volumenschwund der Matrix, reduzierte Exothermie und im Gegensatz zu Elastomer-modifizierten Epoxidharzen einem Anstieg des Elastizitätsmoduls, T_g 's und der thermischen Leitfähigkeit.^[18] Vor allem in der Klebstoff- und Gießharzindustrie spielen die anorganischen Partikel eine große Rolle. Wichtige Eigenschaftsänderungen, die hier zusätzlich eine große Bedeutung haben, sind z. B.:^[4]

- **Ausweitung des Temperaturbereichs:** Die Füllstoffpartikel besitzen geringere Wärmeausdehnungskoeffizienten und wirken so den zeit- und temperaturbedingten Schwindungseigenschaften der Klebschicht entgegen. Risse und Eigenspannungen werden so vermieden.^[4]
- **Verstärkung der Klebschicht:** Aufgrund der höheren Festigkeit der Füllstoffe gegenüber den Polymeren ergeben sich in den meisten Fällen auch höhere Klebschichtfestigkeiten. Besonders ausgeprägt ist diese Verbesserung bei der Schälbeanspruchung, aber auch andere Klebstoffeigenschaften können positiv beeinflusst werden.^[4]
- **Beeinflussung rheologischer Eigenschaften:** Füllstoffzusätze erhöhen die Viskosität, die z. B. ein "Wegschlagen" des Klebstoffs in porösen Werkstoffen vermeidet.^[4]
- **Verlängerung der Topfzeit:** Die entstehende Wärme während der Aushärtung wird verstärkt in die Füllstoffpartikel abgeleitet und so die Topfzeit im Vergleich zu den Monomermischungen verlängert.^[4]
- **Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit:** Die Füllstoffpartikel besitzen in der Regel eine bessere Wärmeleitfähigkeit, wodurch diese erhöht werden kann.^[4]

Zunehmende Füllstoffanteile sind allerdings im Allgemeinen ebenfalls mit einer Reduzierung der Härtungsgeschwindigkeit verbunden, da die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebende Konzentration der Reaktionspartner herabgesetzt wird ("Verdünnungseffekt"). Um diesem Nachteil entgegenzuwirken, müssen daher meist höhere Verarbeitungstemperaturen gewählt werden.^[4] Ähnlich

wie bei den Elastomer-modifizierten Epoxidharzen wird bei der Einarbeitung von anorganischen Füllstoffen berichtet, dass das Ausmaß der Verbesserung der Bruchenergie ein Maximum bei einem bestimmten Volumenanteil besitzt (Abbildung 12).^[80-82] Diese Einschränkungen ergeben die Notwendigkeit einer genauen Abstimmung der geforderten Eigenschaftsprioritäten.^[4]

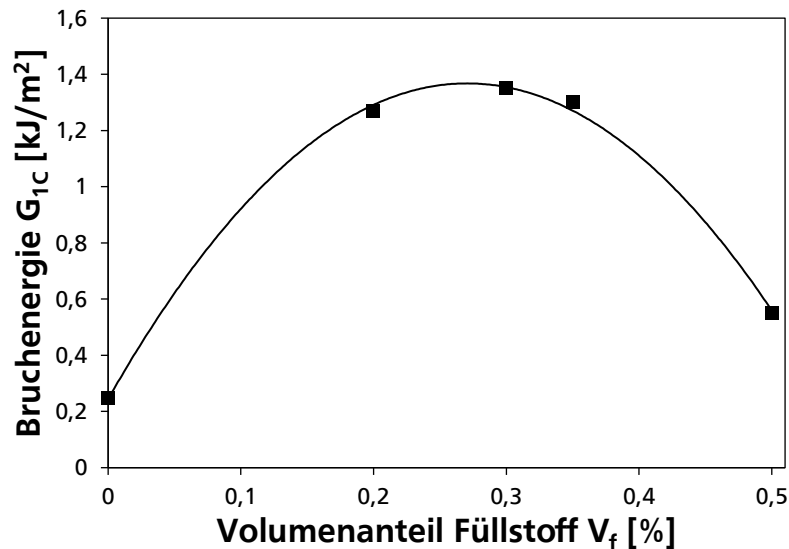


Abbildung 12: Auftragung der Bruchenergie G_{1c} gegen den Volumenanteil V_f von Glaspartikeln in einem unmodifizierten Epoxidharz.^[82]

Es ist allgemein bekannt, dass aus der Einarbeitung von festen Füllstoffen mehrere Toughening-Mechanismen resultieren. Die drei wichtigsten Mechanismen sind hierbei Crack Pinning^[23, 83] (Abbildung 6, S. 13), plastische Deformationen^[84, 85] und Rissumleitungen^[86, 87] (beide Abbildung 5, S. 12). Rissumleitungen treten immer auf, tragen jedoch wenig zur gesamten Steigerung der Bruchenergie in Epoxidharzen bei. Als Hauptmechanismus kann deshalb vor allem das Crack Pinning angesehen werden.^[23, 83, 84]

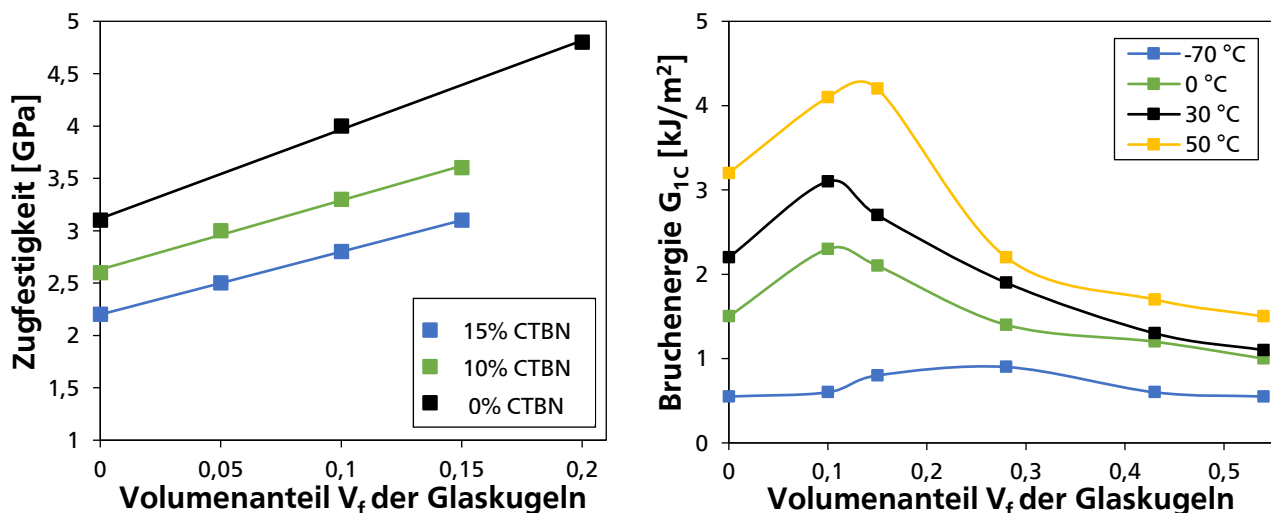


Abbildung 13: Abhängigkeit der Zugfestigkeit^[88] (links) und Bruchenergie^[82] (rechts) vom Volumenanteil der Glaskugeln im Elastomer-modifizierten Epoxidharz. Zusätzlich sind im Fall der Zugfestigkeit verschiedene Elastomerkonzentrationen dargestellt, wohingegen bei der Bruchenergie zusätzlich die Temperaturabhängigkeit gegeben ist.

Eine einfache und effektive Methode zur Verbesserung der Bruchenergie ohne Verlust an Festigkeit und E-Modul ist die Einarbeitung von anorganischen Füllstoffen in Elastomer-modifizierte Epoxidharze. Viele Studien wurden hinsichtlich der Kombination der beiden Füllstoffe durchgeführt.^[82, 83, 85, 89] Wie in Abbildung 13 dargestellt, verringert die Präsenz von flüssigen Reaktivkautschuken die mechanischen Eigenschaften in Bezug auf das E-Modul und die Zugfestigkeit.^[88] Dieser Verlust kann durch Zugabe von kleinen Mengen an anorganischen Füllstoffen wieder ausgeglichen werden und in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 13, rechts) die Bruchenergie weiter steigern.^[88]

2.2.5. Thermoplaste

Die Verbesserung der Toughness von hochvernetzten Duromeren, die vor allem Anwendung in der Luft- und Raumfahrtindustrie finden, ist schwerer zu realisieren. Der Einsatz von Elastomer-Modifizierungen ist bei hochvernetzten Strukturen mit niedrigmolekularen Ketten zwischen den Vernetzungspunkten stark herabgesetzt. Kavitationen in den Elastomerpartikeln werden durch die erheblich reduzierten Scherdeformationen in dicht vernetzten Polymeren eingeschränkt.^[3, 90] Zusätzlich lässt sich ein minimaler Einbau der reaktiven Elastomere in die Matrix meist schwer verhindern, wodurch E-Module und T_g 's verringert werden. Im Vergleich zu weniger vernetzten Strukturen wirken sich diese Weichmachereffekte bei höheren Vernetzungsdichten deutlich stärker aus.^[3] Es wird daher ein anderer Toughener-Typ benötigt, dessen Wirkungsweise weniger von einer Deformation-Fähigkeit der Matrix abhängig ist.

Als geeignete Toughener für hochvernetzte Duromere haben sich deshalb hochtemperaturresistente Thermoplaste oder deren funktionalisierte Oligomere herausgestellt. In Abbildung 14 sind einige wichtige Thermoplaste wie Phenoxyharze^[91], Polyethersulfone^[92, 93] (PES), Polyetherimide^[90, 94] (PEI) oder Polyetheretherketone^[95, 96] (PEEK) dargestellt.^[3]

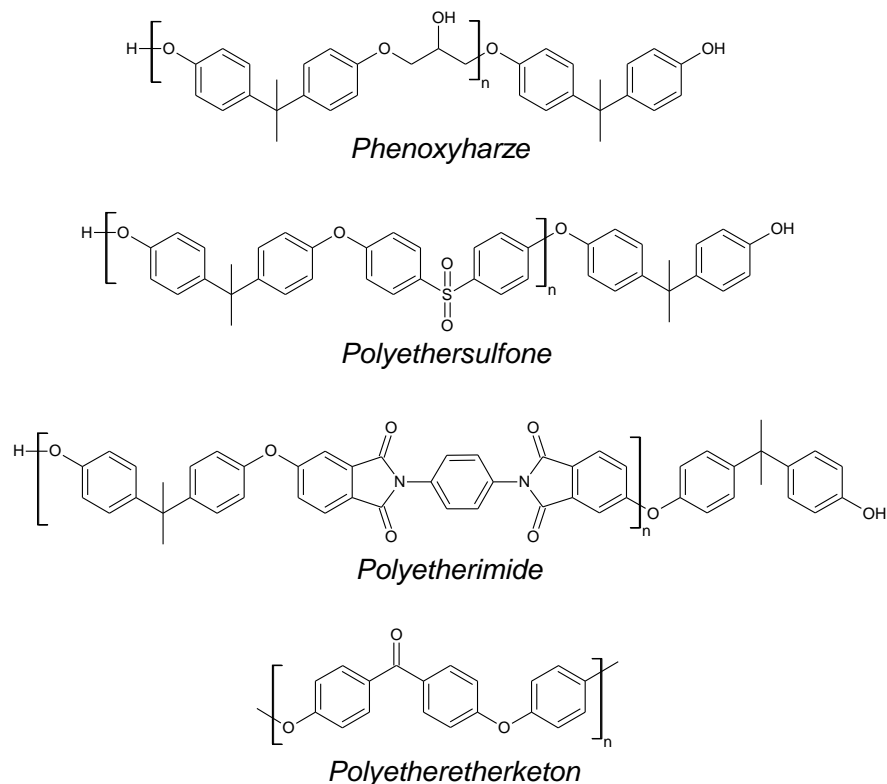


Abbildung 14: Wichtige Thermoplaste für das Toughening von hochvernetzten Epoxidharzen.^[3]

Die ersten Studien wurden von Bucknall und Patridge^[97, 98] im Jahr 1983 durchgeführt. Sie verwenden ein kommerzielles PES für das Toughening von mehrfachfunktionellen Epoxidharzen, die mit DDS 8 oder DICY 7 ausgehärtet werden. Nur die Formulierung mit DDS 8 führt zu einer mehrphasigen Morphologie mit Partikeldurchmessern von 0,5 μm , mit DICY 7 hingegen resultieren die ausgehärteten Materialien in einer homogenen, einphasigen Morphologie. Bei allen Thermoplasten können lediglich geringe Verbesserungen in der Toughness festgestellt werden. Auch in ähnlichen Arbeiten von Raghava^[99, 100] wurden mit den gleichen Systemen nur geringe Steigerungen erreicht.

Es wurde davon ausgegangen, dass für ein effektives Toughening nur geringe Mengen an Toughener notwendig sind und die ausgehärteten Materialien mit einer dispersen Morphologie vorliegen müssen. Vor allem begründet auf den Ergebnissen von Diamant *et al.*^[101], Hendrick *et al.*^[102, 103] und Street *et al.*^[104] war man sich ebenfalls sicher, dass wie bei den Elastomer-modifizierten Epoxidharzen eine gute Adhäsion zwischen den thermoplastischen Partikeln und der Epoxidmatrix mittels reaktiver Endgruppen entscheidend ist.

Während die Annahme, dass reaktive Endgruppen für ein effizientes Toughening notwendig sind, virtuell den Status eines Faktes erlangte, schienen folgende Studien die Ergebnisse zu widerlegen. Etliche Forschungsarbeiten^[105-108] beschäftigten sich aufgrund dessen mit der Notwendigkeit einer reaktiven Endgruppe und konnten die Beobachtungen nicht bestätigen. Im Gegensatz zu den flüssigen Reaktivkautschuken sind die Kriterien für ein effizientes Toughening der Epoxidharze mit Thermoplasten nicht vollständig etabliert. Nach Hodgkin *et al.*^[109] können die Voraussetzungen für ein gutes thermoplastisches Toughening wie folgt beschrieben werden:

- **Rückgrat des Thermoplastes:** Der Thermoplast sollte eine hohe thermische Stabilität besitzen, sollte löslich im nicht vernetzten Epoxidharz sein, aber während der Vernetzung phasenseparieren, um eine mehrphasige Morphologie zu erhalten.
- **Morphologie:** Ein optimales Toughening wird generell durch eine kokontinuierliche oder phaseninverse Morphologie erreicht.
- **Reaktive Endgruppen:** Es wurde gefunden, dass Thermoplaste mit höheren Molekularmassen nicht mit funktionellen Endgruppen ausgestattet sein müssen, um ein dauerhaftes Toughening zu gewährleisten.
- **Vernetzungsdichte:** Der Einsatz von Thermoplasten als Toughener ist effektiver bei höher vernetzten Epoxidharzen. Dies steht im vollständigen Kontrast zu den flüssigen Reaktivkautschuken, bei denen die Effektivität mit höheren Vernetzungsdichten abnimmt.
- **Molekulargewicht:** Es wurde gezeigt, dass höhere Molekularmassen bessere Toughening-Eigenschaften besitzen, jedoch wird die obere Grenze der Molekulargewichte durch die technische Anwendbarkeit eingeschränkt.

Trotz der Versuche, die Eigenschaften der Polymere stetig zu verbessern und die Thermoplast-modifizierten Epoxidharze für deren Anwendungen in Harzen für Hochleistungscomposites (Flugzeugbau, Satelliten) zugänglich zu machen, bleiben wichtige Nachteile bestehen. Außer dem offensichtlichen Anstieg der Kosten und Herstellungskomplikationen sind vor allem der Verlust der Lösungsmittelresistenz, des E-Moduls und ein stärker ausgeprägtes Langzeit-Kriechen große Nachteile in den resultierenden Verbundwerkstoffen.^[109]

2.2.6. Hyperbranched Polymere

Für viele Anwendungen ist die Verarbeitbarkeit der duromeren Harzsysteme entscheidend. Harzinjektionsverfahren zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen für die Luft- und Raumfahrt basieren auf einer relativ niedrigen Viskosität und ausreichenden Topfzeit der Harzsysteme.^[110] Phaseninstabilitäten durch die Modifikation der Harzsysteme müssen vermieden werden, die durch zu hohe Dichteunterschiede oder benachteiligte Wechselwirkungen zwischen dem Harz und Modifier ausgelöst werden können. Das Ziel ist daher, nachhaltige Toughening-Effekte zu erzielen, ohne dabei zu starke Viskositätszunahmen oder eine Entmischung bzw. Filterung der Toughener zu bewirken.^[110]

Eine wichtige Klasse an flüssigen Reaktivkautschuken hat sich deshalb in den letzten Jahren als neuer Toughener etabliert. Hyperbranched Polymere (engl.: stark verzweigte Polymere, HBP) haben den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu anderen konventionellen Polymeren aufgrund ihrer sphärischen Struktur geringere Präpolymerviskositäten haben (Abbildung 15 und Abbildung 16). Die hohe Verzweigung der Makromoleküle verhindert eine Verschlaufung zwischen den Ketten, die bei linearen Molekülen maßgeblich für die hohe Viskosität bei steigenden Molekulargewichten ist.^[111]

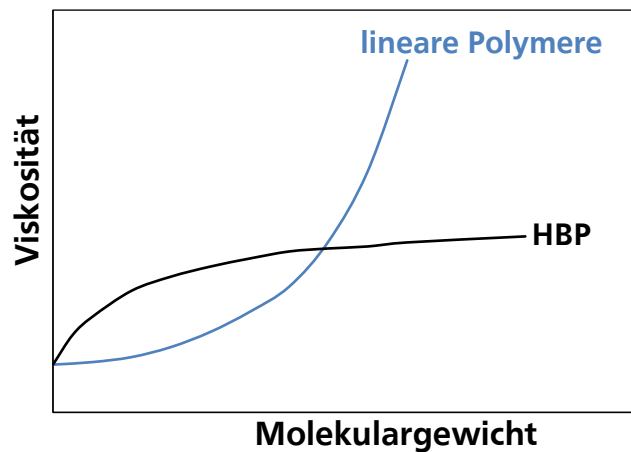


Abbildung 15: Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht am Beispiel der HBP und linearer Polymere.^[110]

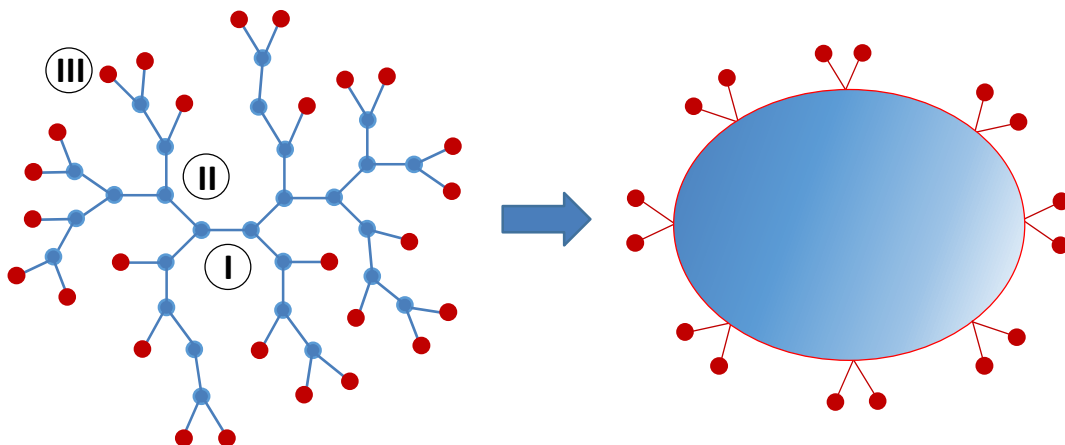


Abbildung 16: HBP-Molekül mit einer Struktur bestehend aus einem mehrfunktionellen Kern (I), mehreren Schichten an Wiederholungseinheiten (II) und einer mehrfunktionellen Schale (III).^[110]

Ähnlich wie bei den CSP kann die Struktur der HBP's in ein Kern-Schale-Prinzip (Abbildung 16) eingeordnet werden. Die mechanische Leistungsfähigkeit der HBP wird vorrangig durch die Kern-Struktur bestimmt, wohingegen die chemische Struktur der multifunktionellen Schale den Prozess der Phasenseparation kontrolliert.^[110]

Eine große Vielfalt an HBP wie Polyester^[111-113], Polyether^[114, 115], Polycarbonate^[116] oder Polyurethane^[117, 118] sind in der Literatur bekannt. Die meisten Studien beinhalten HBP's, die durch Polykondensationen monomerer AB₂-Einheiten erhalten werden. In neueren Studien ist das Interesse in A₂ + B₃ Systeme stark gestiegen, da die kommerziell erhältlichen Monomere industrielle Anwendungen ermöglichen. Problematisch bei dieser Variante ist jedoch, dass das Molekulargewicht bzw. die Vernetzungen des Polymers schwer zu kontrollieren sind. In der Regel führt diese Art der Reaktion zu einem Polymernetzwerk.^[119, 120] Eine optimale Monomerkonzentrationen, Stöchiometrie und das Stoppen der Reaktion vor dem Gelpunkt sind wichtige Parameter, um ein HBP zu erhalten.^[121] Weiterhin kann eine zweistufige Synthese mit unterschiedlichen Reaktivitäten der funktionellen Gruppen A₂ + B₂B* oder AA* + B₂B* die Bildung von AB₂-Zwischenprodukten bevorzugen und so die Vernetzung einschränken.^[121]

Rasterelektronenmikroskop- (REM-) Aufnahmen der Bruchfläche von HBP-modifizierten Epoxidharzen zeigen Kavitationen im Zentrum und faserartiges Nachgeben am Rand der Bruchfläche.^[19, 122, 123] Fu *et al.*^[122] und Varley *et al.*^[123] konnten mit Hilfe der REM-Aufnahmen die Partikelkavitation mit anschließenden Scherdeformationen, wie es auch bei den flüssigen Reaktivkautschuken der Fall ist, als Hauptmechanismus bestimmen. Die Bruchzähigkeit der modifizierten Epoxidharze erreicht dabei Werte von bis zu 185 % der reinen Harzsysteme (Abbildung 17)^[123]

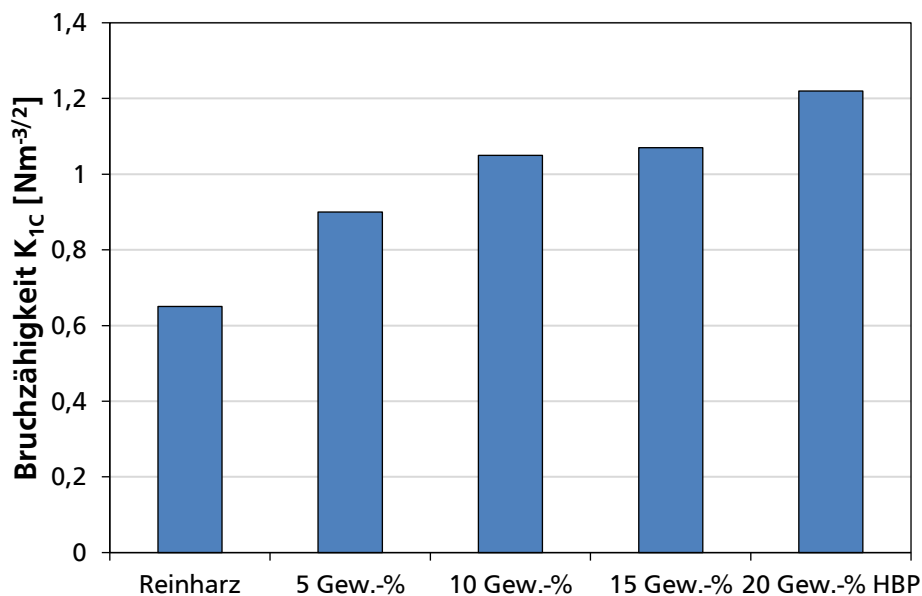


Abbildung 17: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der HBP-Konzentration im Epoxidharzsystem.^[123]

Im Gegensatz zu anderen flüssigen Reaktivkautschuken können allerdings abhängig von dem vorliegenden Vernetzungsmechanismus und der gewählten terminalen Gruppen die T_g's und Biegeeigenschaften der resultierenden Epoxidharze stärker beeinflusst werden. HBP besitzen aufgrund der stark verzweigten Struktur mehrere terminale Gruppen, die die Reaktivität mit der Epoxidharzmatrix erhöhen. Einerseits kann dadurch eine verstärkte Phasenvermittlung zwischen Partikel und Matrix gewährleistet werden, andererseits wird eine Flexibilisierung der Matrix wahrscheinlicher. Abhängig von

der chemischen Zusammensetzung und des Molekulargewichts der HBP kann dieser Effekt gesteuert werden.^[124, 125]

2.3. Charakterisierung von Epoxidharzen

Für die Charakterisierung der Eigenschaften von Epoxidharzen stehen dem Fachmann mehrere Methoden zur Verfügung. Die Grundprinzipien der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der mechanischen und thermischen Eigenschaften werden in diesem Kapitel erläutert.

2.3.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Thermische Eigenschaften von Epoxidharzen können über eine DSC untersucht werden. Die DSC bestimmt hierbei die freiwerdende (exotherme) und aufgenommene (endotherme) Wärmemenge einer Probe, die bei einer chemischen oder physikalischen Umwandlung aufgebracht werden muss oder abgegeben wird. Für die praktische Anwendung ist vor allem die Enthalpieänderung ΔH von großer Bedeutung.^[126]

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad \text{Gleichung 3}$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p gibt hierbei an, wie viel Energie aufgewendet werden muss, um 1 g eines Stoffes um 1 K bei konstantem Druck zu erwärmen. Die Bestimmung von c_p ist jedoch sehr aufwendig, weshalb bei der DSC stattdessen der Wärmestrom \dot{Q} ermittelt wird. Der Wärmestrom \dot{Q} beinhaltet die Wärmemenge $Q_{(t)}$ pro Zeiteinheit t . Dieser ist der spezifischen Wärmekapazität direkt proportional.^[126]

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad \text{Gleichung 4}$$

Für die DSC gibt es zwei verschiedene Prüfverfahren, bei denen kalorische Effekte einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen werden:

Dynamische Wärmestrom-DSC (DWDK)
Dynamische Leistungs-DSC (DLDK)

Die allgemeinen Messprinzipien der beiden Prüfverfahren sind in Abbildung 18 gegenübergestellt. Die Messzelle bei der DWDK besteht aus einem Ofen, in dem die Probe und die Referenz zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt, abgekühlt oder isotherm geheizt werden. Die Temperaturen der beiden Messstellen werden kontinuierlich gemessen. Chemische oder physikalische Umwandlungen in der Probe führen zu einer Differenz der beiden Temperaturen ΔT , aus der die Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$ resultiert. Bei der DLDK besteht die Messzelle aus zwei getrennten kleinen Öfen. Die beiden Öfen werden nach demselben Temperaturprogramm unabhängig voneinander geregelt. Führt beim Verändern der Temperatur ein thermischer Prozess in der Probe zu einer Temperaturdifferenz ΔT , wird diese durch ein verstärktes Heizen bzw. Kühlen des Probenofens idealerweise zu Null ausgeglichen. Die ermittelte Heizleistungsdifferenz ΔP zwischen der Heizleistung des Referenz- und Probenofens entspricht der Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$.^[126]

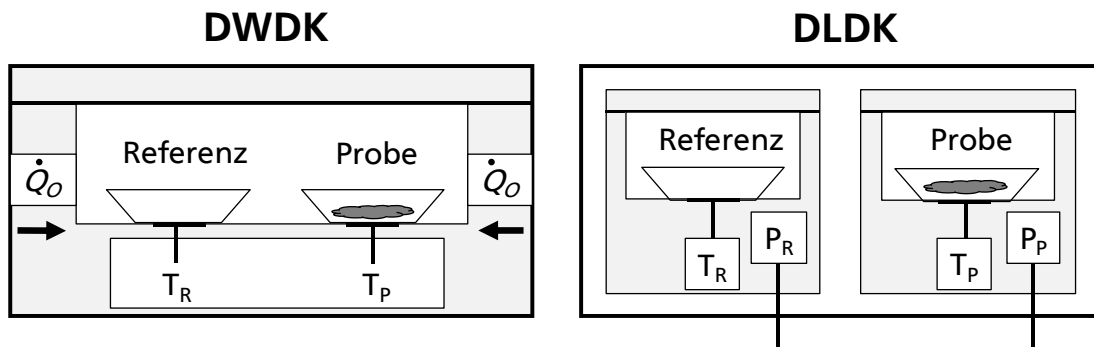


Abbildung 18: Aufbau und Messprinzip für die DWDK und DLDK. ^[126]

In der vorliegenden Arbeit wird die DSC zur Bestimmung von Härungsverhalten und T_G 's der Epoxidharze genutzt. Die Aushärtungen der Epoxidharze sind exotherme Reaktionen, deren Reaktionsenthalpie aus der Fläche unter den exothermen Peaks berechnet werden. Außerdem ermöglicht die DSC einen Vergleich der Reaktionskinetik. Das Peakmaximum zeigt z. B. die Temperatur, bei der die Aushärtung am schnellsten verläuft. ^[126]

2.3.2. Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die DMTA untersucht den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter geringer, meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und/oder Frequenz. Für den Aufbau eines DMTA-Messgeräts gibt es verschiedene Möglichkeiten, die die Proben einer unterschiedlichen mechanischen Belastung durch Scherung, Biegung, Zugspannung, etc. aussetzen. ^[126]

Die mechanische Beanspruchung hat ein entsprechendes Antwortsignal der Probe zur Folge, das sich hinsichtlich Amplitude und Phasenwinkel unterscheidet. Zur Auswertung der Informationen werden diese Unterschiede zwischen der Amplitude und dem Phasenwinkel genutzt, um auf thermomechanische Eigenschaften des Materials zurückzuschließen. In Abbildung 19 ist die sinusförmige Schwingung mit dem Antwortsignal eines linear-viskoelastischen Materials dargestellt. ^[126, 127]

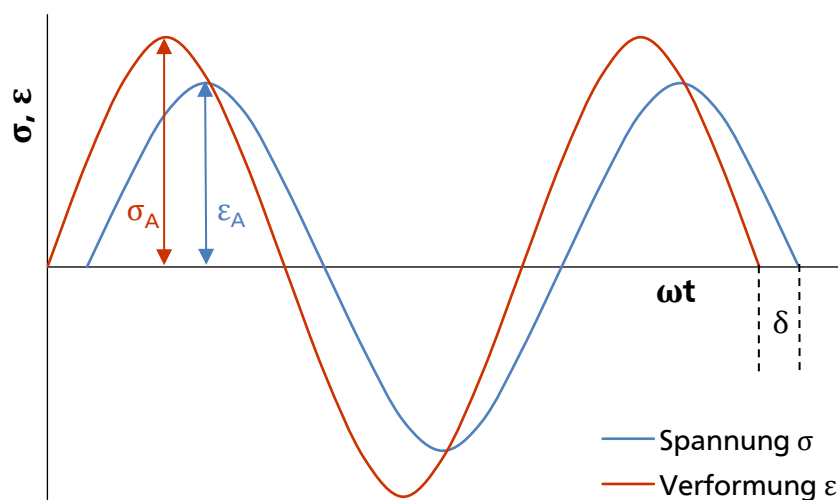


Abbildung 19: Sinusförmige Schwingung und Antwortsignal eines linear-viskoelastischen Materials (δ – Phasenverschiebung, σ_A – Spannungsamplitude, ϵ_A – Verformungsamplitude).

Das daraus resultierende Modul kann abhängig von der Verformungsart E^* , G^* , K^* oder L^* sein. Folgende Zusammenhänge werden am Beispiel des E-Moduls E dargestellt.

Aus den Rohdaten der Messung (Spannungsamplitude σ_A , Verformungsamplitude ε_A und Phasenverschiebung δ) lassen sich die wichtigen Größen für die Messung wie folgt ermitteln: Das komplexe Modul E^* ist die Basis zur Bestimmung der dynamisch mechanischen Eigenschaften. Es wird mit Hilfe von Gleichung 5 beschrieben und setzt sich aus dem Quotienten der Spannungs- und Verformungsamplitude zusammen. Zusätzlich kann das komplexe Modul E^* in einen Realanteil, dem Speichermodul E' , und einen Imaginäranteil, dem Verlustmodul E'' , aufgeteilt werden. Den Zusammenhang beschreibt Gleichung 6. Die beiden Module E' und E'' eines viskoelastischen Materials nehmen vor allem bei der Auswertung der Ergebnisse den entscheidenden Anteil ein. Das Speichermodul E' ist proportional zur maximal elastisch gespeicherten Arbeit während der Belastungsperiode. Es kann infolgedessen als elastischer Anteil des Materials angesehen werden und entspricht in etwa dem E-Modul. Das Verlustmodul E'' hingegen ist proportional zur Arbeit, die während der Belastungsperiode im Material dissipiert wird und beschreibt somit den viskosen Anteil im Material. Zuletzt wird der Verlustfaktor $\tan \delta$ eingeführt, der das Verhältnis zwischen dem Verlust- und Speichermodul beschreibt und über die Phasenverschiebung δ zugänglich ist (Gleichung 7). Er kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Materials und kann Aussagen über elastische und nichtelastische Verformungsanteile geben.^[126, 127]

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Bestimmungen der Amplitude und der Phasenverschiebung können in einer DMTA durch verschiedene Aufbauten des Messgerätes durchgeführt werden. Aus konstruktiven Gründen werden zwei Gerätebauweisen unterschieden:

Geräte für Torsionsbelastung

Geräte für Biege-, Zug-, Druck- und Scherbelastung

In Abbildung 20 sind schematische Aufbauten für die DMTA-Geräte für die entsprechenden Belastungen dargestellt.^[126]

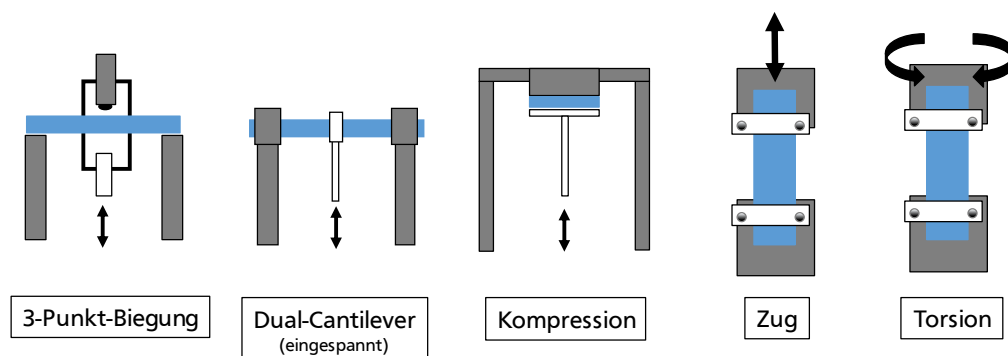


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des DMTA-Messgeräts mit den möglichen Versuchsanordnungen.^[126]

Die DMTA eignet sich sehr gut für die Bestimmung der T_G 's von Polymeren. Unterhalb der T_G ist der Wert des Speichermoduls aufgrund der eingeschränkten Mobilität der Molekülkettenabschnitte vergleichbar hoch. Der Wert des Verlustfaktors hingegen niedrig. Beim Überschreiten der T_G erhöht sich die Beweglichkeit der Polymersegmente und der Wert des Speichermoduls erniedrigt sich stufenartig bzw. der Verlustfaktor steigt auf ein Maximum. Aus dem Wendepunkt des Speichermoduls bzw. dem Maximum des Verlustfaktors wird die T_G ermittelt. Auch der $\tan \delta$ verläuft durch ein Maximum beim Glasübergang und eignet sich für die Bestimmung des T_G 's.^[127]

2.3.3. Bruchzähigkeit (K_{IC})

Duomere Epoxidharze zeichnen sich durch eine inhärente Sprödigkeit aus. Bei spröden Materialien ist vor allem das mechanische Verhalten an defekten Stellen wie z. B. Fehlstellen an der Oberfläche von großer Bedeutung, da schon bei geringen Spannungen ein Versagen des Materials ohne großen Anteil an plastischen Verformungen eintreten kann. Duktile Materialien hingegen zeigen im Gegensatz dazu ein entgegengesetztes Verhalten. Nach dem Überschreiten der elastischen Deformationsgrenze können die Belastungen durch lokale, plastische Deformationen abgefangen und eine direkte Rissenerweiterung vermieden werden. Das Fortschreiten dieses Risses kann über bruchmechanische Messungen mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} charakterisiert werden.^[128]

Hohe K_{IC} -Werte sagen aus, dass es erst bei hohen Spannungen im Material zur Rissausbreitung kommt und ein höherer Widerstand vorhanden ist, bevor ein spröder Bruch des Materials resultiert. Der K_{IC} -Wert beschreibt hierbei das Spannungsfeld, das die Risspitze umgibt.^[128]

$$K_{IC} = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad \text{Gleichung 8}$$

Wie aus der Gleichung 8 hervorgeht, ist der K_{IC} -Wert von der Probengeometrie der Prüfkörper abhängig. Vier verschiedene Geometrie können im Allgemeinen unterschieden werden: Dreipunkt-Biegeprobe (SEB-Probe), Scheibchenförmige Kompaktzugprobe (DCT-Probe), Kompaktzugprobe (CT-Probe) und die C-förmige Probe (AT-Probe). Im Rahmen dieser Arbeit wird die CT-Geometrie (Abbildung 4, S. 9) im Modus I verwendet. Die nachfolgende Tabelle 5 gibt eine Übersicht der K_{IC} -Werte wichtiger Polymertypen.^[129, 130]

Tabelle 5: Bruchzähigkeitswerte für ausgewählt Polymere.^[129]

Polymer	K_{IC} [MPam ^{1/2}]
PMMA	0,7 - 1,6
Polystyrol	0,7 - 1,1
Polycarbonat	2,2
Acrylonitril-Butadien-Styrol	2,0
Polypropylen	3,0 - 4,5
Polyethylen	1,0 - 6,0
Epoxidharz	0,6
Polyester	0,6

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{1C} kann bei einem linear-elastischen Verhalten mit Hilfe des E-Moduls in die kritische Energiefreisetzungsrate G_{1C} umgerechnet werden, die nicht von der Größe der Probenkörper abhängig ist. Während der Rissausbreitung handelt es sich um eine materialabhängige Eigenschaft.^[131]

$$G_{1C} = \frac{K_{1C}^2}{E}$$

Gleichung 9

2.3.4. Zugscherfestigkeit von Klebverbindungen

Der Zugscherversuch ist derzeit die am häufigsten verwendete Prüftechnik in Klebverbindungen. Für die Bestimmung der Zugscherfestigkeit werden Prüfkörper mit standardisierten Probenmaßen überlappend geklebt (Abbildung 4, S. 9). Die Probenanordnung wird anschließend an den Enden unter Verwendung von Beilagen in die Prüfmaschine eingespannt und parallel zur Klebefläche bis zum Bruch belastet. Die Zugscherfestigkeit ergibt sich aus der mit der Klebefläche A normierten Kraft.^[4, 132]

$$\text{Zugscherfestigkeit} = \frac{F_{\max}}{A}$$

Gleichung 10

Die Zugscherfestigkeit ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Fügeteil- sowie Klebschichtdicke, Prüfungstemperatur, Überlappungslänge als auch die Oberfläche der Substrate sind nur einige der Parameter, die einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind deshalb streng genormte Scherversuche durchzuführen.^[4, 132]

2.3.5. Schälwiderstand von Klebverbindungen

Nach dem Zugscherversuch sind die Schälversuche die zweithäufigste Prüfmethode in der Klebtechnik. Es werden bei den Schälversuchen keine Konstruktionsfestigkeiten ermittelt, sondern ausschließlich die Haftung an der Oberfläche untersucht. Im Vergleich zu den Zugscherfestigkeiten werden deutlich geringere Kräfte für eine Zerstörung der Klebverbindung benötigt, weshalb in Konstruktionsregeln für die Klebverbindungen sogar Belastungen, die zu einer Schälbeanspruchung führen, verboten werden. Der Schältest kann in verschiedenen Variationen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich die T-Schälkraft oder auch Winkelschälkraft mit zwei flexiblen Proben bestimmt (Abbildung 4, S. 9).^[4, 133]

Vom Schälprozess wird an der Zugprüfmaschine während des Versuches ein Kraft-Weg-Diagramm erstellt. In Abbildung 21 ist beispielhaft ein Verlauf für einen T-Schälversuch gezeigt. Die Schälkraft steigt zunächst stark an, bis sich die Klebverbindung zu lösen beginnt. Das entsprechende Maximum F_A wird als Anrisschälkraft bezeichnet. Je nach verwendeter Schälprüfung fällt die Schälkraft anschließend auf ein gleichmäßiges Niveau ab. Aufgrund der minimal belasteten "Fläche" bei der Schälbeanspruchung (im Idealfall nur eine Linie), wirken sich kleinste Inhomogenitäten in der Klebverbindung stärker auf die Klebeigenschaft aus. Dadurch stellt sich keine exakte Gerade nach der Anriss-Beanspruchung ein. Für die Auswertung der T-Schälkraft wird deshalb eine mittlere Trennkraft \bar{F} ermittelt. Gegen Ende der Messung ergeben sich weiterhin ungleichmäßige Prüfbedingungen, weshalb sowohl der erste als auch der letzte Teil der Prüfung nicht in die Auswertung einbezogen werden.^[4, 133]

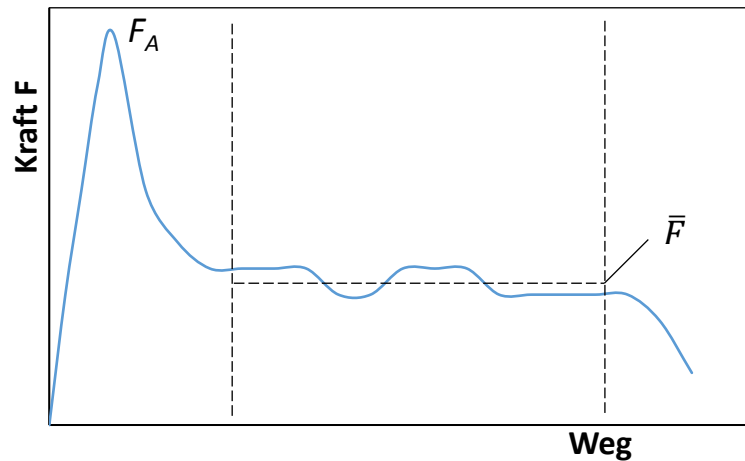


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Schälkraft in Abhängigkeit vom Schälweg beim T-Schälversuch. Der T-Schälwiderstand ergibt sich aus der mittleren Trennkraft \bar{F} und der Breite der Substrate.^[4, 133]

2.3.6. Zugversuche

Zugversuche gehören in der Werkstoffprüfung zu einer der am häufigsten durchgeführten Prüfmethode und dienen zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens bei einachsigen Beanspruchungen. Mit Hilfe der Zugversuche können Werkstoffkennwerte wie das E-Modul, die Bruchdehnung oder die Streckgrenze bestimmt werden. Hierfür werden Proben mit definierter Querschnittsfläche A_0 bis zum Bruch gedehnt und Längenänderungen ΔL sowie entsprechende Kräfte F der Deformation aufgezeichnet. Da die beiden letztgenannten Größen von geometrischen Parametern wie der Ausgangslänge L_0 oder der Querschnittsfläche A_0 abhängen, werden diese mittels Gleichung 11 und 12 in die normierten Größen der Spannung σ und Dehnung ε umgerechnet.^[134]

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Gleichung 11}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 12}$$

Daraus erhaltene Spannungs-Dehnungs-Diagramme werden für die Bestimmung der Werkstoffkennwerte genutzt. Der Verlauf dieser Kurven kann sehr unterschiedlich sein. Spröde Materialien zeichnen sich durch eine sehr hohe Bruchspannung σ_R aus, die schon bei sehr geringen Dehnungen stattfindet, wohingegen duktile Materialien meist geringere Bruchspannungen σ_R und höhere Bruchdehnungen ε_R aufweisen. In Abbildung 22 sind anhand einiger Beispiele charakteristische Verläufe solcher Diagramme veranschaulicht. Zusätzlich sind die wichtigen Werkstoffkennwerte angegeben.^[134, 135]

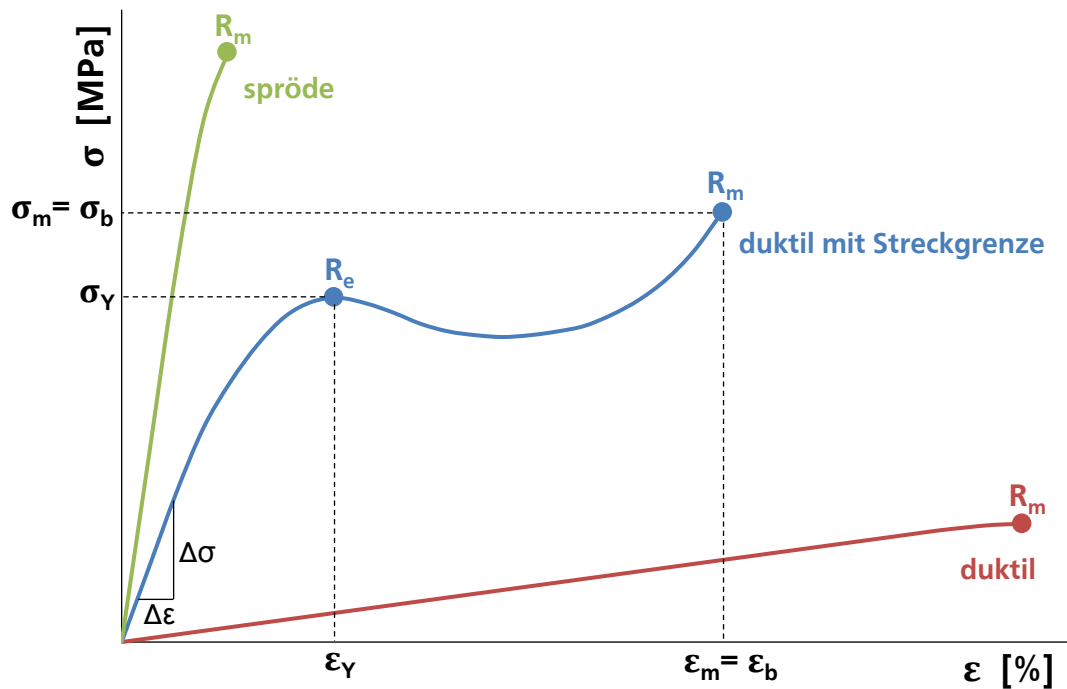


Abbildung 22: Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines spröden und eines duktilen Materials sowie eines duktilen Materials mit Streckgrenze R_e . Zusätzlich ist die entsprechende Streckdehnung ϵ_Y und -spannung σ_Y dargestellt. Der Bruch der Prüfkörper mit deren Bruchdehnung ϵ_b und -spannung σ_b ist gekennzeichnet und für alle drei Materialtypen gleich der Zugfestigkeit R_m . Weiterhin kann die Steigung $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ im linear-elastischen Bereich abgelesen werden.^[136]

Die meisten Werkstoffe verhalten sich zu Beginn der Krafteinwirkung linear-elastisch, d. h. dass die resultierende Verformung vollständig reversibel ist. Beschrieben werden kann dieses Verhalten mit Hilfe des E-Moduls, das der Steigung der hookeschen Geraden entspricht.^[134, 135]

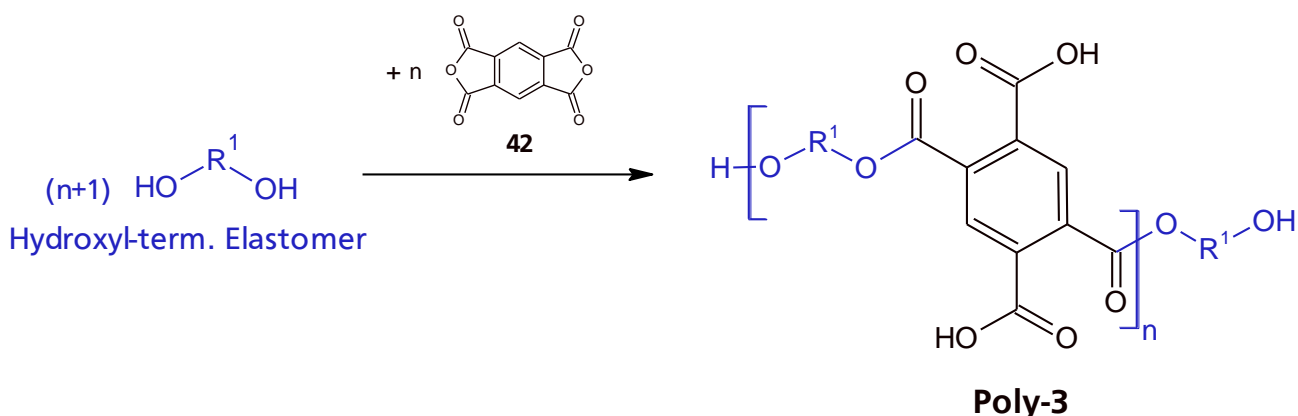
$$\text{Elastizitätsmodul} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad \text{Gleichung 13}$$

Nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze kann der gedehnte Prüfkörper nicht mehr in seinen Ausgangszustand zurückkehren. Er beginnt sich plastisch zu verformen. In Hinsicht auf polymere Werkstoffe kann diese plastische Verformung durch das Brechen von Van-der-Waals-Bindungen bzw. das zunehmend parallele Anordnen der Polymerketten beschrieben werden. Das Polymer beginnt zu fließen. Dieser Prozess kann über die Streckgrenze R_e charakterisiert werden. Wenn sich die Ketten nicht mehr umlagern können, beginnt die Spannung wieder zu steigen, bis die Kettensegmente an der Bruchspannung σ_R bzw. Bruchdehnung ϵ_R reißen. Der plastische Anteil der Verformung kann sich abhängig vom gewählten Materialtyp stark unterscheiden. Nicht jeder Polymertyp weist hierbei eine Streckgrenze R_e mit hohem plastischem Anteil auf.^[134, 135]

3. Aufgabenstellung

Jedes Jahr werden neue Toughener vorgestellt, die bei den flüssigen Reaktivkautschuken in der Regel auf endgruppenfunktionalisierten Polymeren basieren. Auch Kettenverlängerungen oder Verzweigungen durch di- und trifunktionelle Modifier sind weitgehend untersucht. Für die Entwicklung neuer Toughener soll daher ein alternatives Konzept entwickelt werden, das sich von den herkömmlichen endgruppenmodifizierten bzw. verzweigten Polymeren unterscheidet. Auf diese Weise sollen neuartige Toughener entwickelt und deren Leistungsfähigkeit wissenschaftlich belegt werden.

Da der Großteil der flüssigen Reaktivkautschuke auf reaktiven Gruppen am Ende der Kette aufbauen, wird ein Ansatz für die Synthese kettenverlängerter Polymere entwickelt, die ihre Funktion nicht endständig, sondern ausschließlich zwischen den einzelnen Kettensegmenten besitzen. Eine starke Verzweigung der Polymere durch die Synthese soll hierbei vermieden werden. In Schema 7 ist die Reaktionsgleichung für die Synthese der kettenverlängerten Blockpolymere gegeben.



Schema 7: Syntheseanatz für die kettenverlängerten Polyester **Poly-3**. Eine Möglichkeit bildet die Verlängerung mit einem Dianhydrid (Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) **42** als Beispiel).

Die Synthese baut auf einer nukleophilen Addition der Hydroxylgruppe an eine cyclische Anhydridfunktion auf, wobei die Hydroxylgruppen immer im Überschuss zu den Anhydridgruppen eingesetzt werden. Hierdurch wird eine Kettenverlängerung gewährleistet, die im gleichen Schritt mit einer Funktionalisierung der resultierenden Blockpolymere ausschließlich zwischen den Segmenten einhergeht. Zusätzlich werden lineare Strukturen erhalten. Die kettenverlängerten Blockpolyester besitzen breite Molekulargewichtsverteilungen, da eine selektive einfache Addition der Hydroxyl-terminierten Polymere an die Anhydridfunktionen des PMDA's **42** schwer zu realisieren ist. Als Folge entstehen sowohl kettenverlängerte Blockpolyester mit höheren Kettenverlängerungen und Funktionalisierungen als auch folgend daraus nicht verlängerte Ausgangspolyole, die lediglich mit den inhärenten Hydroxylgruppen ausgestattet sind. Das Molekulargewicht und die Säurezahl (SZ) der Blockpolyester werden durch das Verhältnis von Hydroxyl-terminierten Polymer zu PMDA **42** (Wahl von n) sowie die Kettenlänge des Hydroxyl-terminierten Polymers kontrolliert. Es ergibt sich eine große Variationsmöglichkeit der Syntheseparameter, deren Einflüsse auf die Struktur und Eigenschaft der Toughener untersucht werden können.

Durch die Verwendung von unterschiedlichen Polyolen können die Syntheseparameter zusätzlich erweitert werden. In Kombination mit PMDA **42** werden so segmentierte Blockcopolymere erhalten. Ähnlich wie bei den herkömmlichen Blockcopolymeren können kompatible mit weniger kompatiblen

Polymerblöcken kombiniert werden, wodurch maßgeschneiderte Polymere für das Toughening der Epoxidharze synthetisiert werden können. Der Vorteil des Syntheseprozesses dieser segmentierten Blockcopolymere ist, dass die Blockcopolymerisation die Blockcopolymere im gleichen Schritt mit einer reaktiven Gruppe ausstattet. Weiterhin findet durch die Blockcopolymerisation eine Kompatibilisierung der inkompatiblen Polymere hinsichtlich der Epoxidharze statt, die ein Angleichen des anfangs bimodalen Charakters zur Folge hat. Resultierende Morphologien in der Epoxidmatrix können daher sowohl bimodale als auch unimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen beinhalten.

Für die Untersuchungen werden als nicht kompatible Blockeinheiten verschiedene Hydroxyl-terminierte Polybutadiene (HTPB) und als kompatible Blockeinheiten PolyTHF sowie Polyester (PolyE) auf Basis von Caprolacton verwendet. PolyTHF wird ausgewählt, da es kommerziell leicht zugänglich und mit vielen verschiedenen durchschnittlichen Molekulargewichten erhältlich ist. Es zeichnet sich durch eine flexible Struktur aus, die aufgrund der Etherbindungen sowohl oxidativ als auch gegenüber einer Vielzahl von Chemikalien beständig ist. Zusätzlich zeichnen sich die meisten PolyTHF-basierten Duromersysteme durch relativ niedrige Viskositäten aus. HTPB's werden nach verschiedenen Polymerisationsvarianten (anionisch, radikalisch), Funktionalitäten, Molekulargewichten und Konfigurationsverhältnissen erhalten. Polybutadien-basierte Strukturen zeichnen sich durch niedrige T_g 's sowie exzellente Hydrophobizitäten aus, die vor allem gute Leistungsfähigkeiten bei tieferen Temperaturen gewährleisten und hohe Hydrolysebeständigkeiten erwarten lassen. Die segmentierten Blockcopolymere sind in Abbildung 23 vereinfacht anhand einer einfachen Kettenverlängerung durch PMDA 42 dargestellt.

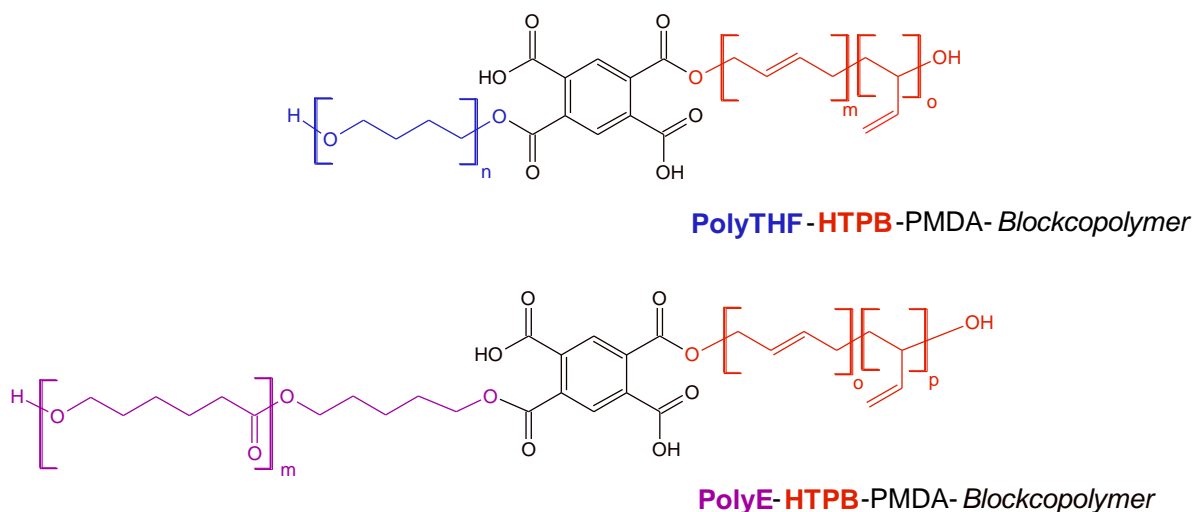


Abbildung 23: Vereinfachte Darstellungsweise der durch PMDA 42 kettenverlängerten Blockcopolymere. HTPB können auf diese Weise mit PolyTHF und PolyE blockcopolymerisiert werden.

Es soll durch Variation der verschiedenen Syntheseparameter der Blockcopolymerisation untersucht werden, ob die segmentierten Blockcopolymere für das Toughening von Epoxidharzen geeignet sind. Genau wie bei der Homoblock-Variante unter Verwendung eines Hydroxyl-terminierten Polymers können die Anzahl der reaktiven Gruppen und das Molekulargewicht der amphiphilen Blockcopolymere über die PMDA-Konzentration eingestellt werden. Die Blocklängen zwischen den Verlängerungspunkten können über die Molekulargewichte der HTPB's, PolyTHF's und PolyE's gesteuert werden. Das Ausgangsverhältnis der beiden Polymertypen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kompatibilität der resultierenden Blockcopolymere.

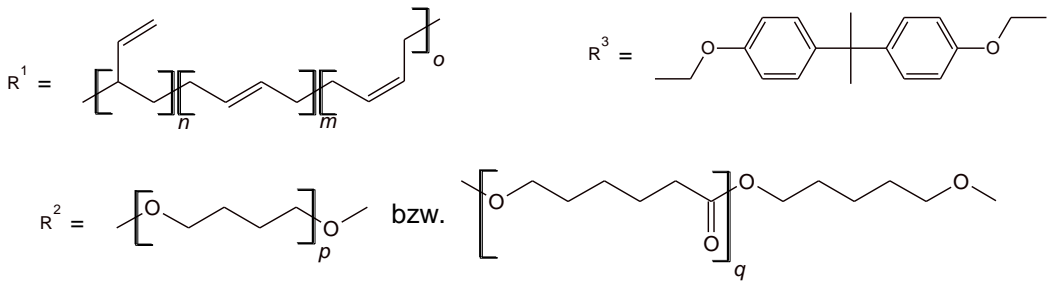


Abbildung 24: Vereinfachte Struktur der segmentierten Blockcopolymere nach vollzogener Präpolymerisation mit dem Epoxidharz **3**. Die Reste R_1 und R_2 bleiben unbestimmt, da verschiedene Strukturen für die kompatiblen (blau) und inkompatiblen (rot) Segmente ausgewählt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vorwort zu den Synthesen und Härtungen mit DICY 7

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der segmentierten Blockpolymere auf Basis von HTPB und PolyTHF beschrieben. Die durchgeführten Synthesen unterscheiden sich in ihrer Durchführung und Charakterisierung zum großen Teil durch deren Ausgangskomponenten und jeweiligen Verhältnisse, weshalb die Synthesen zusammenfassend im Kapitel 4.2.2 (S. 47) an einem Beispiel vorgestellt werden und die Ergebnisse auf andere Synthesen übertragen werden können. Alle Synthesen der segmentierten Blockcopolymere werden für eine Vergleichbarkeit immer gemäß Kapitel 6.3.1 (S. 136) durchgeführt, da eine starke Abhängigkeit der resultierenden Blockcopolymere festgestellt wird (Kapitel 4.2.3, S. 55). Die Ergebnisse aus den jeweiligen Synthesen werden in den nachfolgenden Kapiteln detaillierter beschrieben. Als Standardpolymere werden das Krasol LBH-P 2000 (HTPB-2) und das PolyTHF-1000 ausgewählt. Leidlich bei den Untersuchungen der Abhängigkeit von PolyTHF und HTPB werden diese Ausgangspolymere variiert. Für die Synthesen der segmentierten Blockcopolymere werden zusätzlich Abkürzungen eingeführt, die kurz und prägnant die Parameter der Synthese zusammenfassen. In Tabelle 6 sind die Parameter der allgemeine Abkürzungen **Abx₁-x₂ (x:x_(w))** erläutert sowie in Abbildung 25 anhand eines Beispiels veranschaulicht.

Tabelle 6: Abkürzungen für die Parameter der Blockcopolymere (Allg.: Abx₁-x₂ (x:x_(w))).

Parameter	Abkürzungen			
Endgruppenmodifikation	.o.-. <i>ohne Endgruppenmodifikation</i>		.m.-. <i>mit Endgruppenmodifikation</i>	
	..6.-. <i>PolyTHF-650</i>	..1.-. <i>PolyTHF-1000</i>	..2.-. <i>PolyTHF-2000</i>	
M_n HTPB	...-1 <i>HTPB-1350</i>	...-2 <i>HTPB-2000</i>	...-3 <i>HTPB-3000</i>	
PMDA-Konzentration	M...- <i>keine Verlängerung</i> <i>(C_{PMDA}=0 Gew.-%)</i>	D...- <i>einfache Verlängerung</i> <i>(“Dimer“)</i>	X...- <i>1,5-fache Verlängerung</i>	T...- <i>zweifache Verlängerung</i> <i>(“Trimer“)</i>
Massenverhältnis HTPB:PolyTHF	1:1_(w)	1:2_(w)	1:4_(w)	1:9_(w)

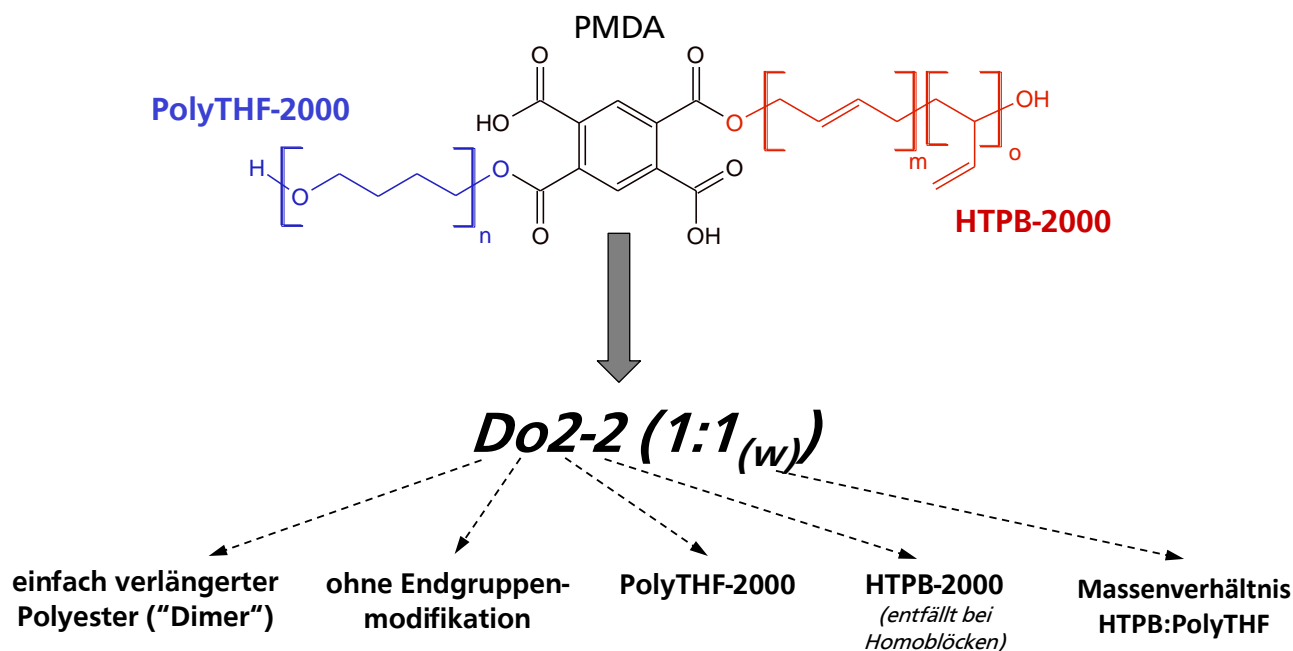


Abbildung 25: Veranschaulichung der Abkürzungen am Beispiel des mit PMDA **42** durchschnittlich einfach verlängerten Blockcopolymers **Do2-2 (1:1_(w))** unter Verwendung von PolyTHF-2000 und HTPB-2000 sowie einem Massenverhältnis von HTPB zu PolyTHF von 1:1_(w).

Die Aushärtung der Epoxidharzformulierungen wird bei den zu vergleichenden Systemen identisch durchgeführt. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, werden die Parameter der Aushärtung gemäß Kapitel 6.4.1 (S. 141) gewählt. Ein DGEBA-basiertes Epoxidharz **3** wird als Standard-Harz und DICY **7** als Härter für die Formulierungen ausgewählt. Der Mechanismus der Härtung mit DICY **7** ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt (Kapitel 2.1., S. 7), weshalb eine stöchiometrische Berechnung erschwert ist. Wissenschaftliche Studien belegen, dass optimale Stöchiometrien von Epoxidharz zu DICY **7** zwischen 3:1 und 7:1 liegen.^[16, 137] In der Praxis wird bei flüssigen Epoxidharzen wie dem Epoxidharz **3** meist eine DICY-Konzentration von 4-7 phr zur Epoxidharzformulierung eingestellt.^[1, 13] Für die Aushärtungen in dieser Arbeit wird stets eine DICY-Konzentration von 6 phr verwendet. Da die Formulierungen teilweise sehr hohe Viskositäten aufweisen, wird zusätzlich ein Entlüfter mit einer Konzentration von 0,5 phr in allen Formulierungen für das Entgasen eingesetzt. Als Beschleuniger für die Aushärtung mit DICY **7** wird das Harnstoffderivat *N,N'*-(4-Methyl-*m*-phenyl)bis[*N,N'*-dimethylharnstoff] **43** verwendet, dessen Struktur in Abbildung 26 dargestellt ist. Es handelt sich um ein aromatisches Dimethylamin-blockiertes Diisocyanat. Diese Harnstoffderivate eignen sich ausgezeichnet für die Beschleunigung der Härtung mit DICY **7**. Der Mechanismus beruht hierbei auf einer latenten Deblockierung und temperaturabhängigen Freisetzung der ursprünglichen Isocyanatgruppe. Die freiwerdenden Isocyanate beschleunigen die Addition der Amingruppen im ersten Schritt der Härtung mit DICY **7** und können so zu einer beschleunigten Härtung beitragen. Zusätzlich kann das abgespaltene Dimethylamin an den Oxiranring addiert werden und so eine katalytische N-Spezies bilden (Schema 8).^[13, 138]

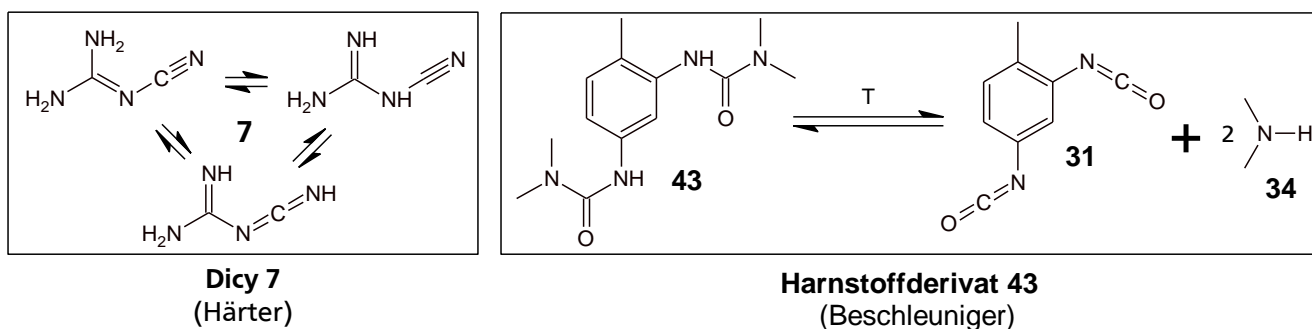
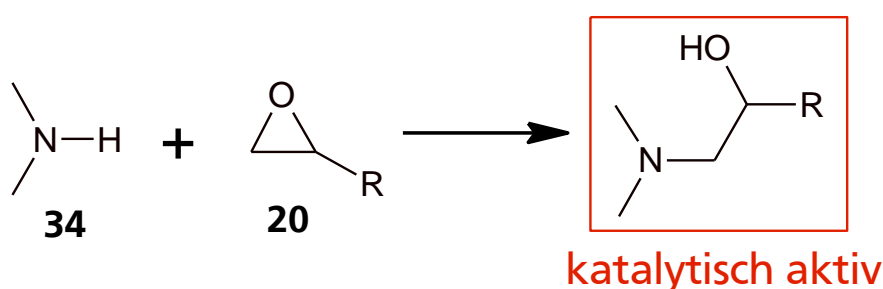


Abbildung 26: Chemische Struktur des eingesetzten Härters Dicy **7** und Beschleunigers *N,N'*-(4-Methyl-*m*-phenylen)bis[*N,N'*-dimethyl-harnstoff] **43**. Das Harnstoffderivat wird durch Temperatureinfluss in TDI **31** und Dimethylamin **34** aktiviert.



Schema 8: Bildung der katalytischen N-Spezies nach Zerfall des Beschleunigers **43**. Die Addition von **34** an den Oxiranring lässt ein tertiäres Amin resultieren.^[138]

Die beschleunigende Wirkung des Harnstoffderivats **43** kann anhand einer DSC-Messung mit den einzelnen Härtungskomponenten nachgewiesen werden. In Abbildung 27 sind die DSC-Diagramme der Aushärtung vom Epoxidharz **3** und DICY **7** mit als auch ohne Zusatz von 2 phr **43** dargestellt. Die Beschleunigung der Vernetzung des Epoxidharzes **3** mit DICY **7** durch die Zugabe von **43** kann eindeutig nachgewiesen werden. Das Maximum des Temperaturpeaks bzw. die Onset-Temperatur verschiebt sich hierbei um 50 °C von 200 °C ohne Einsatz von **43** auf 150 °C mit Einsatz von **43**. Auch in einem anschließenden zweiten DSC-Durchlauf des gehärteten Materials kann eine Restenthalpie bei den Materialien ohne Zusatz von **43** bestimmt werden, die auf eine unvollständige Aushärtung zurückzuführen ist.

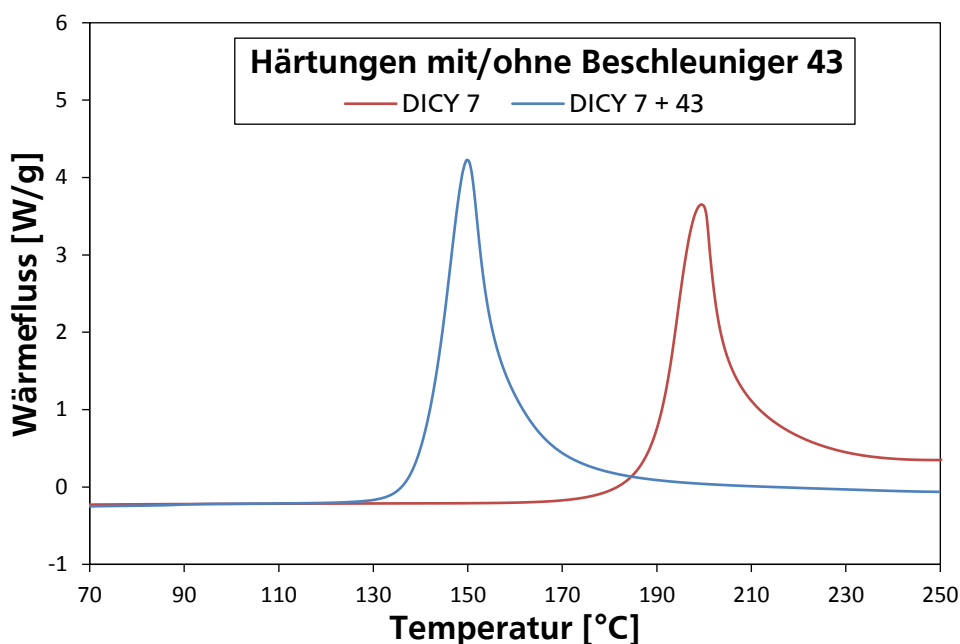


Abbildung 27: DSC-Messungen der Aushärtungen von den Epoxidharzformulierungen mit und ohne Zusatz von 2 phr des Harnstoffderivats **43** als Beschleuniger. Die Konzentration von DICY **7** beträgt in beiden Fällen 6 phr.

4.2. Synthesen der segmentierte Blockcopolymere auf Basis von kettenverlängerten Polyestern mit HTPB und PolyTHF

4.2.1. Vergleich der verwendeten Ausgangspolymere

Die entwickelten Blockcopolyester bieten eine gute Möglichkeit, chemische Strukturen sowie Kompatibilitäten zu variieren und hieraus entsprechende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Die Auswahl der verwendeten Ausgangspolyole trägt hierbei einen entscheidenden Anteil. Um ein optimales Verständnis der Ergebnisse zu gewährleisten, werden die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangspolymere im ersten Abschnitt genauer vorgestellt. Anhand wichtiger Kenndaten, die einen Einfluss auf Struktur und resultierende Wirkungsweise der Blockcopolymere haben können, werden die verwendeten Ausgangspolyole charakterisiert, gegenübergestellt sowie mögliche Auswirkungen aufgezeigt.

Eine Voraussetzung für die Eignung als Ausgangspolymer für die kettenverlängerten Blockcopolymere ist das Vorhandensein einer Hydroxylfunktion mit ausreichender nukleophiler Reaktivität, die eine Addition an die Anhydride ermöglicht. Aus diesem Grund wird PolyTHF als kompatible Polymereinheit ausgewählt. Beim PolyTHF handelt es sich um ein Hydroxyl-terminiertes Polymer, das basierend auf einer kationischen Ringöffnungspolymerisation von Tetrahydrofuran aus einem Polyether-Rückgrat besteht. Es handelt sich hierbei um primäre Hydroxylgruppen, deren Nukleophilie nicht durch sterische Hinderungen eingeschränkt wird. Die Polymere sind kommerziell mit verschiedenen Molekulargewichten erhältlich. Die Gelpermeationschromatogramme (GPC's) der verwendeten PolyTHF's sind in Abbildung 28 dargestellt sowie deren wichtige Kenndaten in Tabelle 7 zusammengefasst.

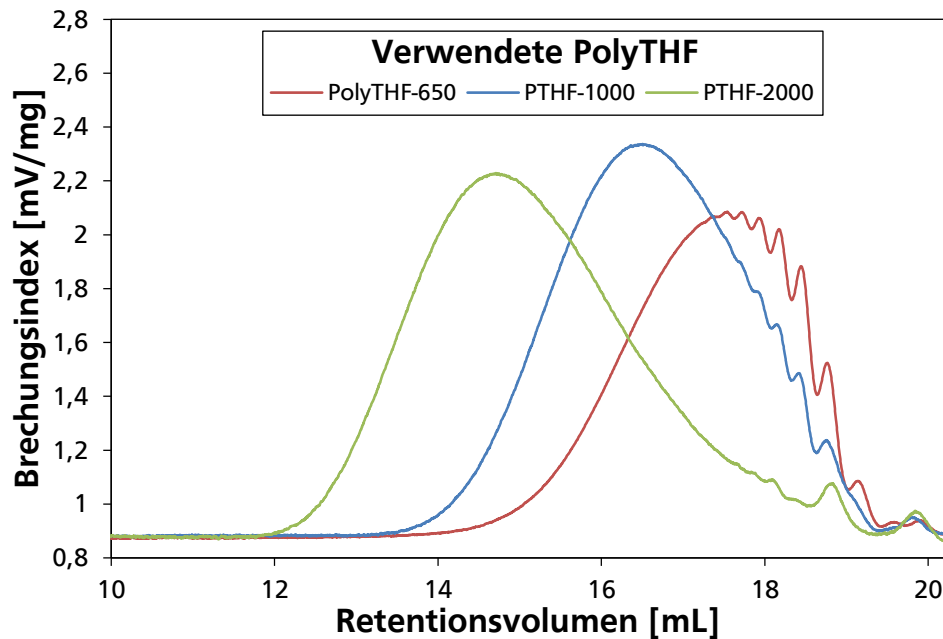


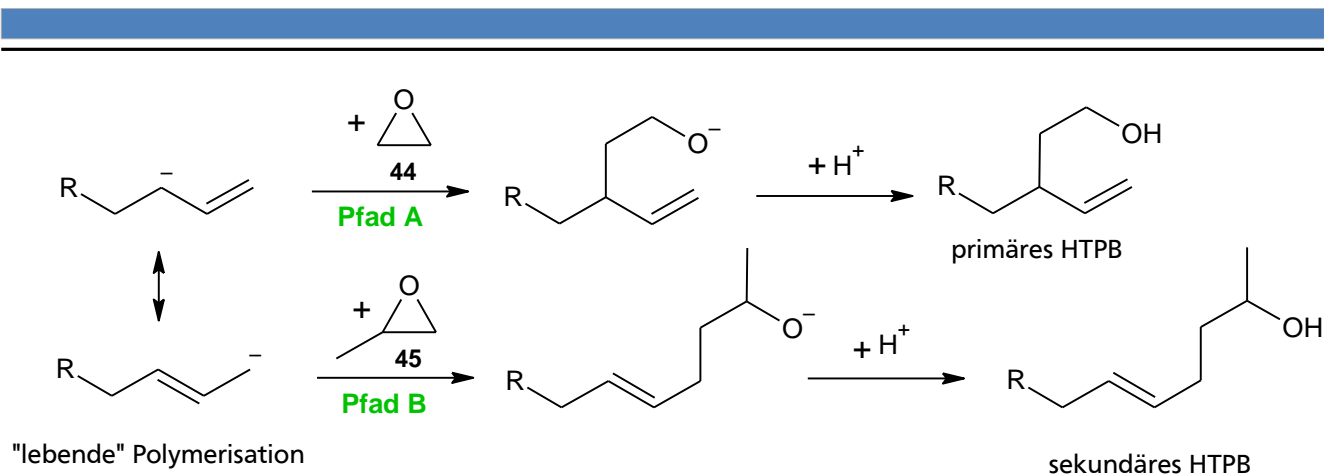
Abbildung 28: GPC's der verwendeten PolyTHF.

Tabelle 7: Wichtige Kenndaten der verwendeten PolyTHF.

	M_n [g/mol]	PDI	OH-Zahl [meq./g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [mPas]	T_M^* [°C]	T_G^* [°C]
PolyTHF-650	670	1,34	3,0	350	18	-81
PolyTHF-1000	1050	1,65	1,9	660	24	-77
PolyTHF-2000	2000	1,93	1,0	2800	30	-77

*Daten aus Produktinformationen von BASF.^[139]

HTPB wird als weiteres Copolymer eingesetzt. Kommerziell sind die Polyole mit verschiedenen Molekulargewichten und Polymerisationsvarianten erhältlich. Eine Variante der Darstellung der HTPB's ist die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien mittels geeigneter Initiatoren wie z. B. Butyllithium. Durch die Variation der Syntheseparameter (Lösungsmittel, Temperatur, etc.) kann die Polymerstruktur und -konfiguration kontrolliert werden. Im Fall der anionischen Polymerisation werden Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung erhalten. Die Hydroxyl-Terminierung kann durch Zugabe von Ethylenoxid (primäre Hydroxylgruppen, Pfad A) oder Propylenoxid (sekundäre Hydroxylgruppen, Pfad B) zu der "lebenden" Polymerisation realisiert werden (Schema 9), nachdem das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist. Anionische Endgruppen werden auf diese Weise an den jeweiligen Oxiranring addiert und unter Ringöffnung zur entsprechenden Hydroxylfunktion umgesetzt.



Schema 9: Realisierung der Hydroxyl-Terminierung der HTPB durch Zugabe von Ethylenoxid **44** (Pfad A) oder Propylenoxid **45** (Pfad B) zur anionischen Polymerisation. Primäre HTPB werden durch Zugabe von **44**, sekundäre HTPB durch Zugabe von **45** erhalten. Die beiden Pfade sind anhand unterschiedlicher Konfigurationen verdeutlicht, vereinfacht nur an einer Konfiguration. Als Protonendonator im zweiten Schritt kann z. B. Wasser genutzt werden.

Weiterhin können die HTPB's durch eine radikalische Polymerisation von 1,3-Butadien mit einem Peroxid (z. B. Wasserstoffperoxid) erhalten werden. Die Polymere weisen aufgrund möglicher Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen breitere Molekulargewichtsverteilungen auf. Wie bei der anionischen Polymerisation kann durch Variation der Syntheseparameter (Lösungsmittel, Temperatur, etc.) die Polymerstruktur und -konfiguration beeinflusst werden. Alle verwendeten HTPB sind in Abbildung 29 dargestellt und deren Kenndaten in Tabelle 8 zusammengefasst. HTPB-1 ist ein radikalisch mit Peroxiden hergestelltes, multifunktionelles HTPB. Kettenverlängerungen durch das Dianhydrid führen abhängig von der Konzentration der HTPB's zu verzweigten bzw. auch zu teilweise vernetzten Polymeren bei hohen Konzentrationen des Pyromellitsäuredianhydrids. Weiterhin kennzeichnen sich die Polymere durch eine hohe *trans*-1,4-Konfiguration. Die Produkte von Krasol (HTPB-2 und -3) hingegen sind anionisch hergestellt und mit Ethylenoxid endgruppenmodifiziert. Sie besitzen eine Funktionalität von näherungsweise zwei Hydroxylgruppen pro Molekül, durch Kettenverlängerungen mit dem Dianhydrid werden daher lineare Strukturen erhalten. Zusätzlich haben sie einen höheren Anteil an 1,2-Vinyl-Konfigurationen. Verwendet werden zwei strukturell gleiche Produkte mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

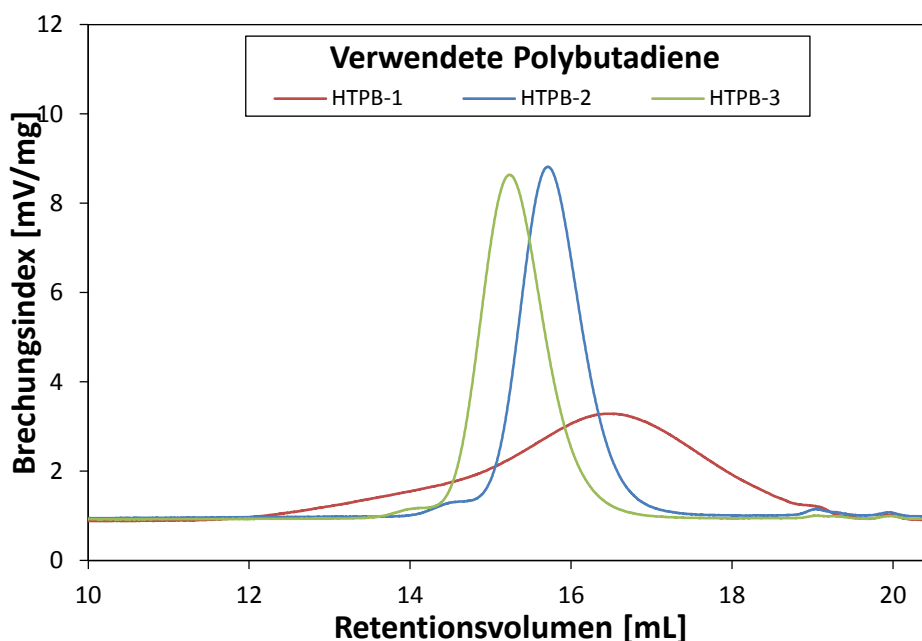


Abbildung 29: GPC's der verwendeten HTPB. Die Darstellung von HTPB-2 und -3 mittels anionischer Polymerisation resultiert in deutlich engeren Molekulargewichtsverteilungen.

Tabelle 8: Wichtige Kenndaten der verwendeten HTPB.

HTPB	M _n [g/mol]	PDI	OH-Zahl [meq/g]	η _{25°C} [Pas]	T _G * [°C]	1,2-Vinyl* [%]	trans-1,4* [%]	OH-Fkt.* [/Molekül]
HTPB-1 (Polybd R-20LM)	1300	2,6	1,8	2,0	-70	20	60	2,4
HTPB-2 (Krasol LBH-P 2000)	2100	1,3	0,9	12,0	-35	65	22,5	1,9
HTPB-3 (Krasol LBH-P 3000)	3300	1,1	0,6	17,2	-35	65	22,5	1,9

* Daten aus Produktinformationen von Cray Valley.^[140]

Die jeweiligen Hydroxyl-Zahlen (OH-Zahlen) sowie Verhältnisse der HTPB-Konfigurationen können mittels Fourier-Transformations-Infrarot- (FT-IR-) Spektroskopie veranschaulicht werden. Als Beispiel sind die FT-IR-Spektren von HTPB-1 und HTPB-2 in Abbildung 30 vergleichend dargestellt und charakteristische Banden^[141] markiert. Die O-H-Bande bei $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ von HTPB-1 ist aufgrund der höheren Konzentration der Hydroxylgruppen stärker ausgeprägt. Zum einen besitzt das HTPB-1 ein niedrigeres Molekulargewicht, zum anderen sind die Funktionalitäten pro Molekül höher. Die charakteristischen Bandenlagen im Wellenzahlbereich von 1600 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} sowie von 800 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} weisen auf die vorliegende Konfiguration der HTPB hin. Der hohe Anteil der *trans*-1,4-Konfiguration von HTPB-1 kann an der ausgeprägten =C-H-Bande bei 965 cm^{-1} identifiziert werden, wohingegen die hohen 1,2-Vinyl-Konfigurationen von HTPB-2 an der =C-H-Bande bei 908 cm^{-1} eingesehen werden können.

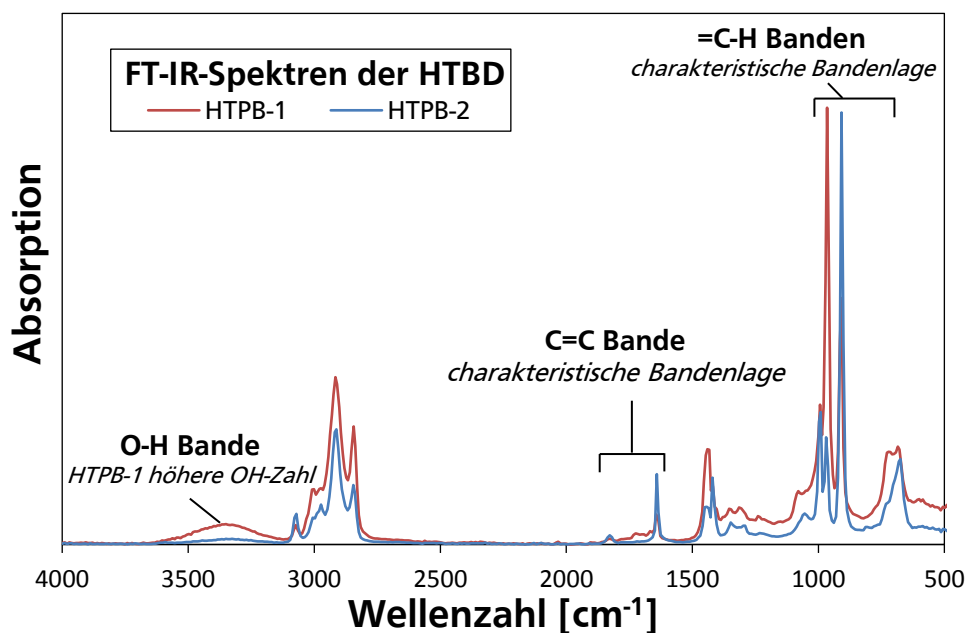


Abbildung 30: FT-IR-Spektren vom anionisch polymerisierten HTPB-2 und dem radikalisch polymerisierten HTPB-1. Die charakteristische Bandenlage durch die verschiedenen Vinyl- bzw. cis-/trans-Konfigurationen der HTPB ist ersichtlich.

Zusätzlich werden die verwendeten HTPB sowie PolyTHF für einen Vergleich der jeweiligen Verträglichkeit im unmodifizierten Zustand mit dem Epoxidharz **3**, DICY **7** sowie dem Harnstoffderivat **43** gehärtet. Die Formulierungen werden gemäß Experimenterteil 6.4.1 (S. 141) vorbereitet und mit dem allgemeinen Härungsprogramm in Tabelle 23 (S. 141) gehärtet. In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Foto- und REM-Aufnahmen der Materialien dargestellt. Im Fall der verschiedenen PolyTHF- M_n werden schon in den Foto-Aufnahmen deutliche Unterschiede sichtbar. Niedrigere PolyTHF- M_n erhöhen die Löslichkeit der Polymere in der Epoxidmatrix und es entstehen kleinere Partikel in der Matrix. Zusätzlich verstärkt diese verbesserte Löslichkeit Weichmachereffekte basierend auf in der Matrix gelösten Polymeren. Veranschaulicht werden kann dies sowohl anhand der Transparenz der Materialien als auch in den REM-Aufnahmen aufgrund der abnehmenden Partikeldurchmesser und Volumenanteile der Toughener. Unter Verwendung von PolyTHF-650 werden sogar Materialien mit einer vergleichbaren Transparenz zum Reinharz erhalten. Die bessere Kompatibilität mit geringeren Molekulargewichten kann somit verdeutlicht werden.

Interessant ist der Vergleich zwischen den Materialien modifiziert mit PolyTHF und HTPB. Die schlechtere Löslichkeit der HTPB macht sich auch in den ausgehärteten Materialien bemerkbar. Alle drei HTPB's sind vor der Aushärtung nicht im Epoxidharz **32** löslich. Entsprechend nehmen die Partikelgrößen vom HTPB in der Epoxidmatrix im Vergleich zu den korrelierenden Molekulargewichten des PolyTHF's zu. Auch können im Fall der anionisch polymerisierten HTPB-2 und -3 und den hohen Vinyl-Anteilen Makrophasenseparationen lokalisiert werden, die durch eine starke Migration der HTPB verifiziert werden. Die stärkeren Verzweigungen und höheren OH-Funktionalitäten des HTPB-1's sowie geringen Vinyl-Anteile bewirken eine signifikante Abnahme der Partikeldurchmesser. Keine Migration der Polymere sowie kleinere Partikelgrößen als mit dem PolyTHF-2000 sind zu beobachten.



Abbildung 31: Foto-Aufnahmen der gehärteten Epoxidharze mit den unmodifizierten Ausgangspolymeren. Die Transparenz der Materialien kann anhand der grauen Markierung nachvollzogen werden, bei der die Unterlage unter dem Material beschriftet ist.

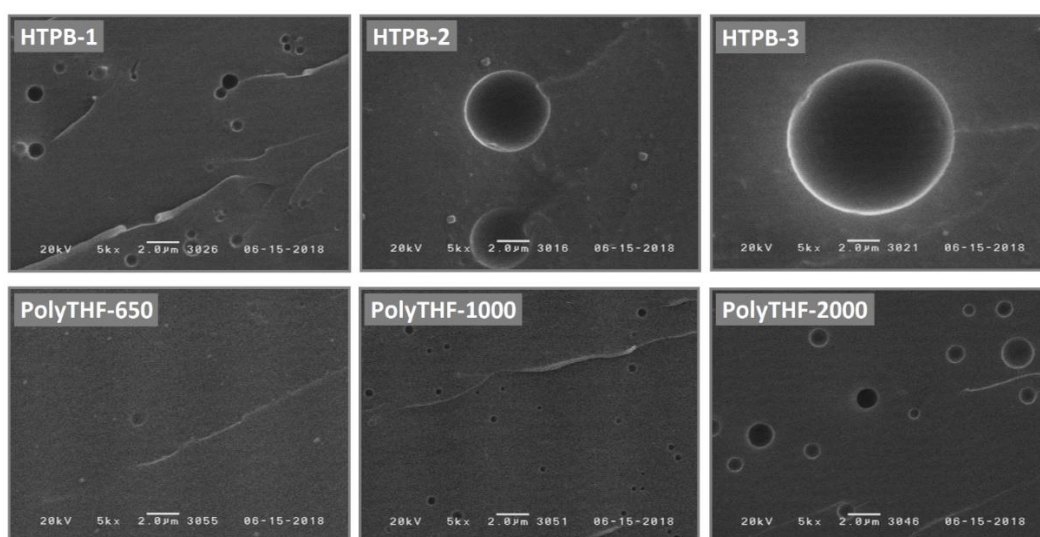


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von den Epoxidharzen mit den unmodifizierten Ausgangspolyolen. Alle Bilder sind mit einer 5000x Vergrößerung aufgenommen.

4.2.2. Charakterisierung der segmentierten Blockcopolymeren

Die Synthesen der verschiedenen Blockcopolymeren bzw. Präpolymere werden aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse identisch durchgeführt. Für eine Verdeutlichung der Reaktionskontrolle wird exemplarisch die Synthese des Blockcopolymeren To1-2 (1:2_(w)) vorgestellt. Diese Vorgehensweise und Analytik kann auf die anderen Blockcopolymeren übertragen werden. Zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufs werden hierfür die FT-IR- und NMR-Spektren, Molekulargewichts- (GPC), Viskositäts- sowie Säurezahländerungen untersucht.

In der ersten Stufe entstehen aus den beiden Polyolen HTPB-2 und PolyTHF-1000 durch die Addition an das PMDA 42 bei 140 °C segmentierte Blockcopolyester (Schema 7, S. 36). Zunächst wird der Reaktionsverlauf anhand der FT-IR-Spektren illustriert: Ausgehend von den Polyolen und dem

Pyromellitsäuredianhydrid werden während der Reaktion dieser Moleküle durch die Addition der Hydroxylgruppen an das Anhydrid die beiden funktionellen Gruppen in eine Ester- und Carbonsäurefunktion überführt. Die jeweiligen Polyole werden bei der Blockcopolymerisation immer im Überschuss eingesetzt, wodurch nach vollständiger Addition der Polyole keine Anhydridgruppen mehr verbleiben. Es entstehen kettenverlängerte Polyester, die mit zwei Carbonsäurefunktionen zwischen den jeweiligen Blöcken ausgestattet sind. In Abbildung 33 sind die FT-IR-Spektren der fehlenden Ausgangsstoffe und in Abbildung 34 der Reaktionsverlauf dargestellt. Das FT-IR-Spektrum von HTPB-2 ist in Abbildung 30 (S. 46) verdeutlicht.

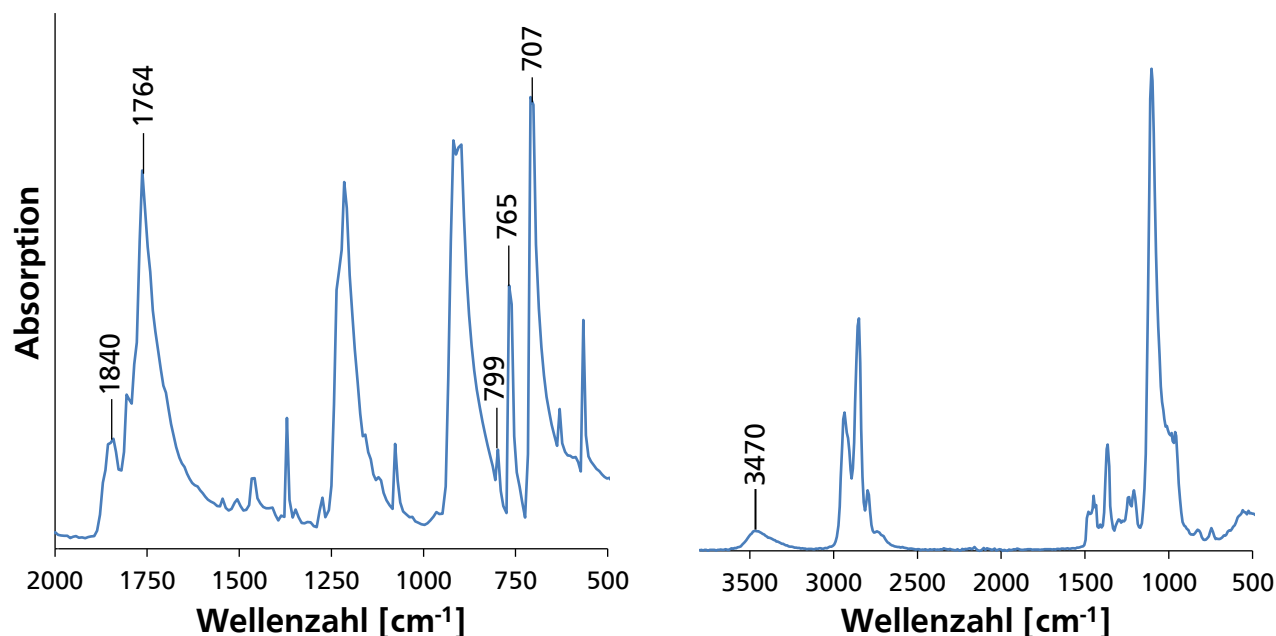


Abbildung 33: FT-IR-Spektren der Ausgangsstoffe PMDA 42 (links) und PolyTHF-1000 (rechts). Wichtige Banden für die Reaktion sind zusätzlich markiert.

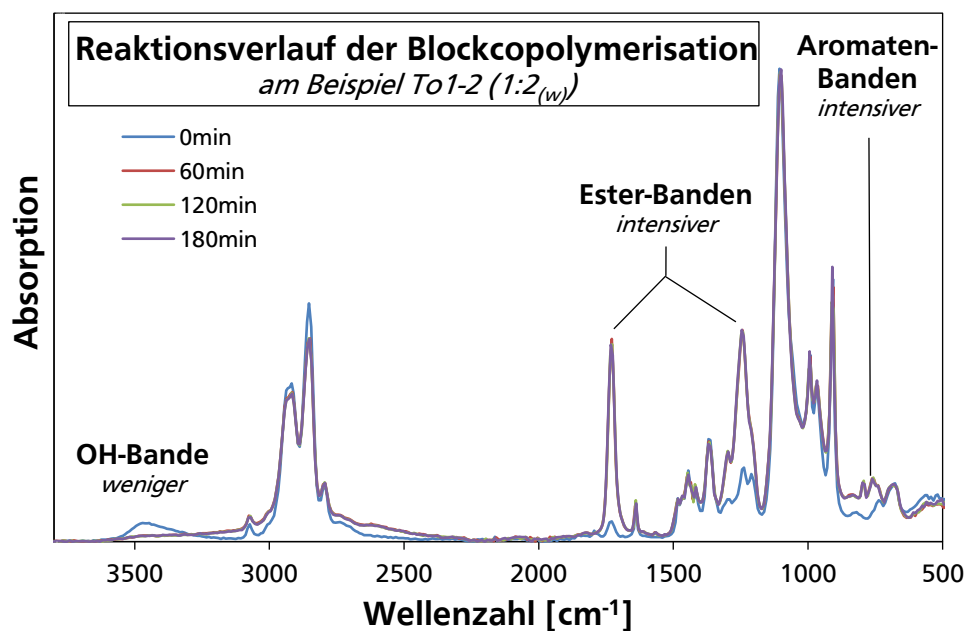


Abbildung 34: FT-IR-Spektren des Reaktionsverlaufs der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2(w)). Die Abnahme der Hydroxyl-Bande sowie der Anstieg der Ester- und Aromaten-Banden sind erkennbar.

Wichtig zu erwähnen ist, dass es sich um eine heterogene Reaktion handelt. Bei der durchgeführten Temperatur von 140 °C löst sich das PMDA **42** nicht in den beiden Polyolen. Erst nach vollzogener Addition der Hydroxylfunktionen wird eine vollständig homogene Mischung erhalten. Die Anhydrid- und Aromatbanden des PMDA's **42** sind daher am Anfang der Reaktion sehr schwach ausgeprägt. Im Kontrast dazu stehen die sich bildenden Esterbanden nach der Addition an die Polyole. Da nach der Addition der Hydroxylgruppen an das PMDA **42** dieses nicht mehr phasensepariert vorliegt, sondern kovalent an die Polymere gebunden ist, kann der Anstieg der entsprechenden Produktbanden der Carbonsäure-Schwingung ($\text{C}=\text{O}$: 1730 cm^{-1}) und der Ester-Schwingung ($\text{C}=\text{O}$: 1730 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{O}-\text{C}$: 1240 cm^{-1}) sowie der Aromaten-Schwingungen ($\text{C}-\text{H}$: 795 cm^{-1} und 760 cm^{-1}) im Spektrum verifiziert werden (Abbildung 34). Auch die Abnahme der Hydroxyl-Bande (3450 cm^{-1}) sowie die Verschiebung der charakteristischen $\text{C}=\text{O}$ -Banden des Anhydrids bei 1840 cm^{-1} und 1764 cm^{-1} hin zur Ester-Bande bei 1730 cm^{-1} sind erkennbar.

Weiterhin wird zur Charakterisierung des Produkts ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 35 ist das Spektrum vom Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) dargestellt. Auch hier sind die charakteristischen Resonanzen des gebildeten Esters nach der Addition der Polyole an die Anhydridgruppen des PMDA's **42** bei 4,4 ppm zu beobachten. Zusätzlich sind die aromatischen Wasserstoffe von den Pyromellitaten bei $\sim 8\text{ ppm}$ zu beobachten.

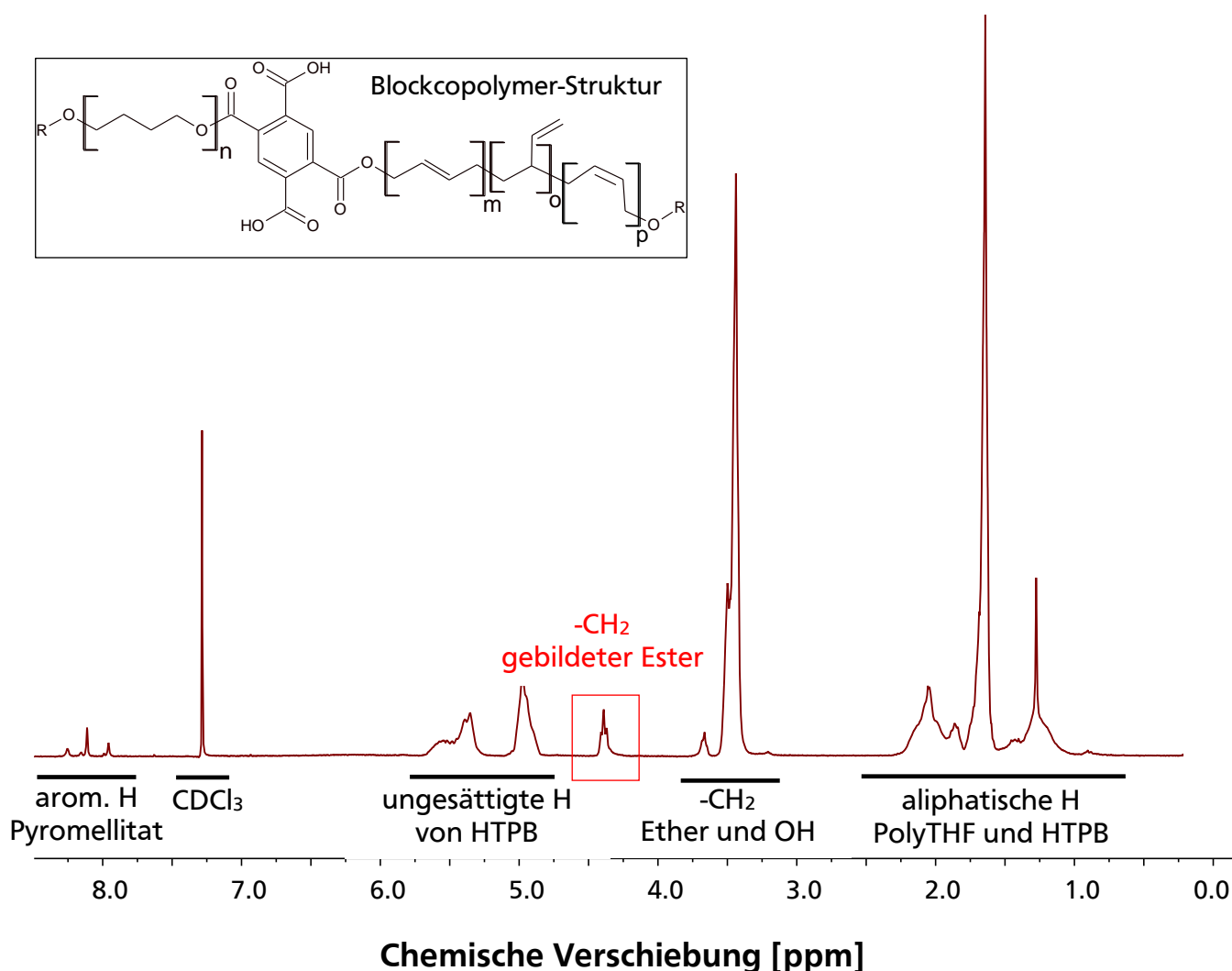


Abbildung 35: NMR des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)) in deuteriertem Chloroform (CDCl_3). Charakteristische Signale des Blockcopolymers sind markiert.

Die GPC ermöglicht zusätzlich eine Kontrolle des Konzentrationsverlaufs vom PMDA **42**, da die heterogene Reaktionsmischung im Laufmittel vollständig gelöst wird. Festzustellen ist weiterhin der Anstieg des Molekulargewichts durch die Kettenverlängerung. In Abbildung 36 sind die GPCs der Reaktion bei 140 °C dargestellt. Abbildung 37 zeigt für eine Zuordnung der Signale die Ausgangsmischung der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2_(w)) gegenüber der einzelnen Ausgangsstoffe.

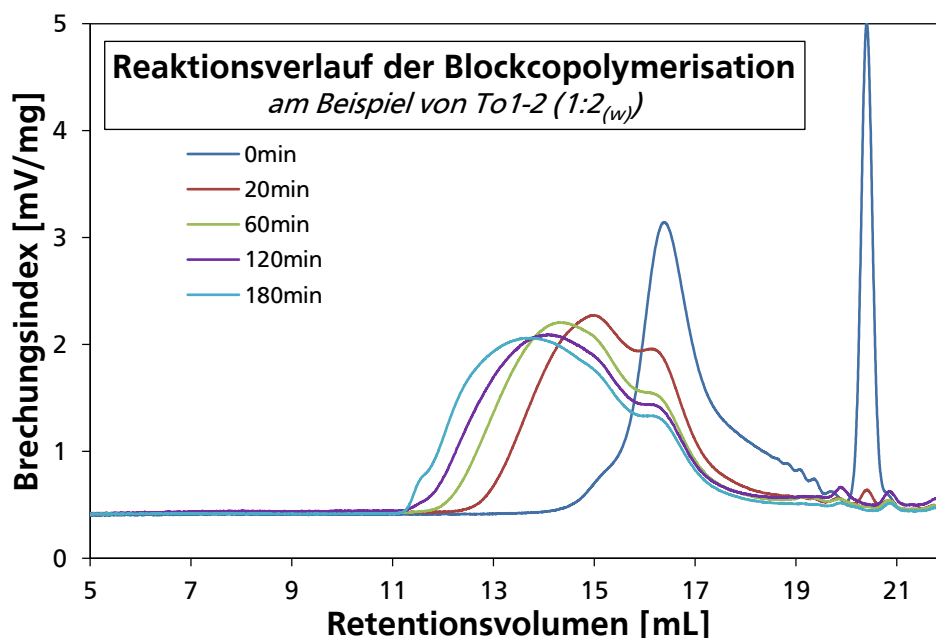


Abbildung 36: GPC-Reaktionsverlauf der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2_(w)) bei 140 °C.

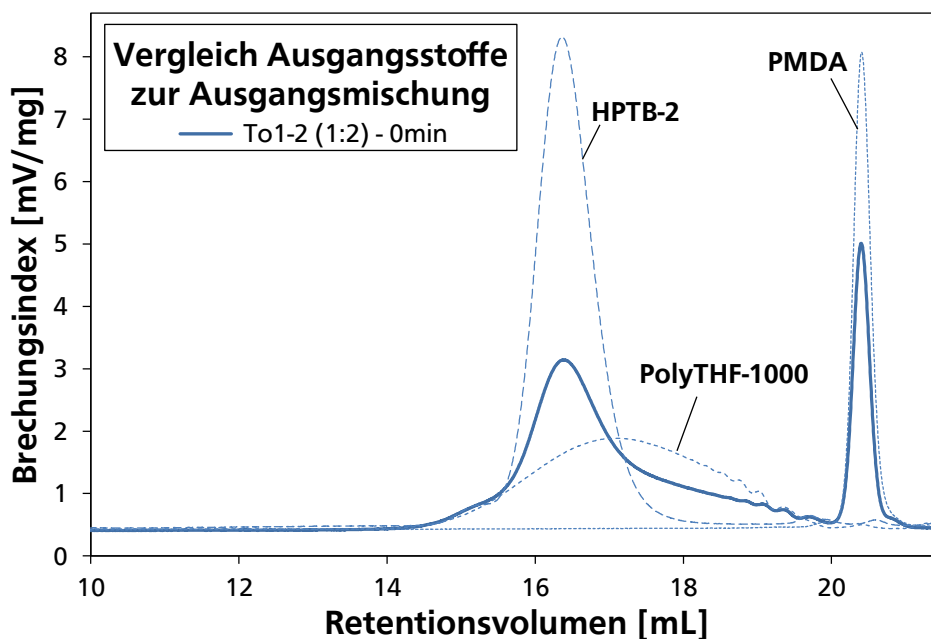


Abbildung 37: Vergleich der Ausgangspolyole und -verbindungen mit der Ausgangsmischung der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2_(w)) für eine Zuordnung der Signale. Die Intensität des Signals vom reinen PMDA ist für eine bessere Übersichtlichkeit abgeschwächt.

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 36 geht eine starke Molekulargewichtszunahme mit einer gleichzeitigen Abnahme der PMDA-Konzentration hervor. Sowohl PolyTHF-1000 als auch HTPB-2 werden an das PMDA **42** addiert, wodurch die entstehenden Blockcopolymere nachgewiesen werden. Freies PMDA **42** wird nach 60 min nicht mehr detektiert. Obwohl keine Anhydridfunktionen mehr in der Reaktionsmischung detektiert werden, nimmt das Molekulargewicht weiter zu. Dieser bleibende Anstieg ist auf Nebenreaktionen zurückzuführen, zu deren Analyse die SZ titriert und die Viskosität bestimmt wird. Aus der Abbildung 38 kann eine abnehmende SZ bis unter den theoretischen Wert beobachtet werden, die mit starken Viskositätsanstiegen über 1.000 Pas nach 180 min einhergehen. Die Nebenreaktionen sind demnach auf Veresterungsreaktionen der verbleibenden Hydroxylgruppen mit den entstehenden Carbonsäurefunktionen zurückzuführen.

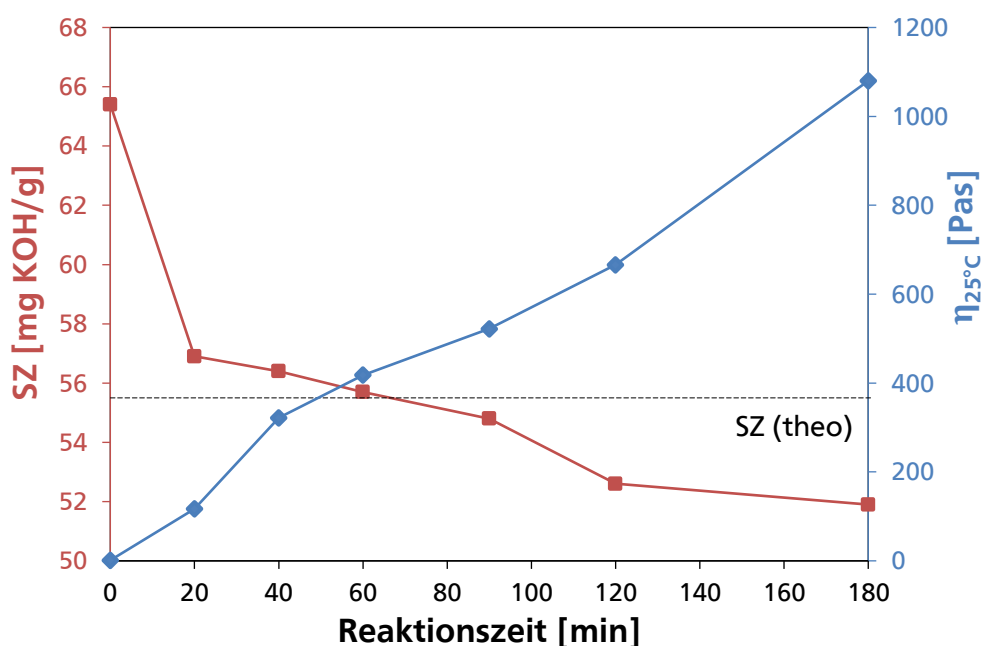
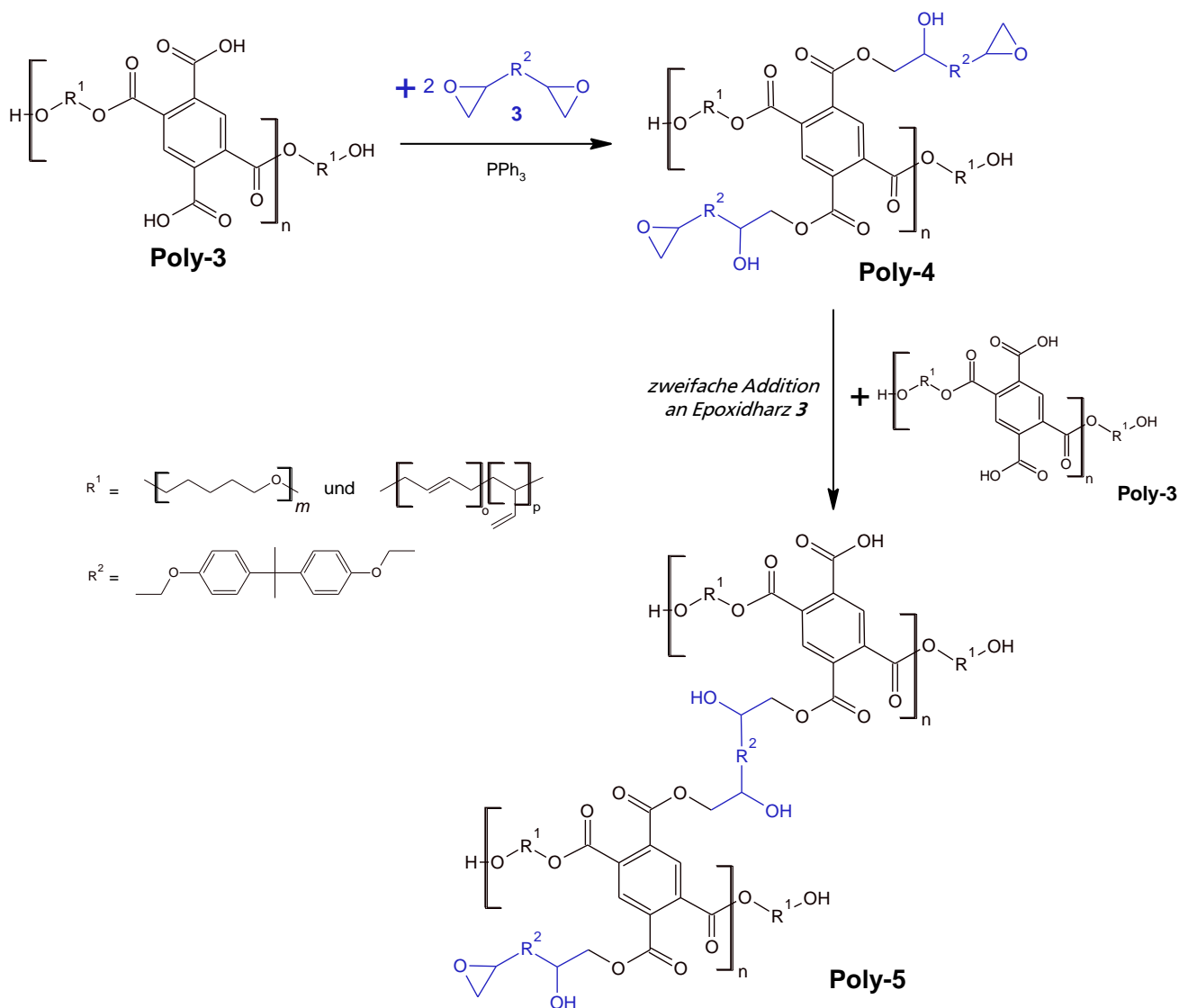


Abbildung 38: Viskositäts- und SZ-Verlauf der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2(w)).

Im zweiten Schritt der Synthese werden die Polyester-Blockcopolymere mit einem DGEBA-basierten Epoxidharz **3** präpolymerisiert (Schema 10). Katalysiert durch die Lewis-Base PPh_3 **13** werden die Carbonsäurefunktionen der Blockcopolymere an die Oxiranringe des Epoxidharzes addiert. Es entstehen Epoxid-funktionalisierte Präpolymere, die eine erhöhte Bindung zwischen Epoxidmatrix und den Partikeln in den ausgehärteten Materialien ermöglichen, insbesondere bei der Verwendung Amin-basierter Härter. Grund für die notwendige Präpolymerisation ist die Reaktivität der Amine hinsichtlich der Oxiranringe, die eine Addition der Carbonsäuren unterdrückt und die Phasenvermittlung über kovalente Bindungen einschränkt.^[21] Durch die Epoxid-Funktionalisierung kann das reaktive Elastomer sowohl mit dem Härter als auch dem Epoxidharz reagieren, so dass Quervernetzungen in die Epoxidmatrix während der Härtungsreaktion möglich sind. Es werden so kovalente Bindungen zwischen den beiden resultierenden Phasen gebildet. Die aliphatischen Hydroxyl-Endgruppen werden bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht addiert, da sie eine zu geringe Nukleophilie gegenüber der Addition an die Oxiranringe aufweisen.^[142] Weiterhin kann die Löslichkeit im Epoxidharz **3** maßgeblich verbessert werden. Der anfänglich milchig-trübe Charakter der Reaktionsmischung wird gegen Ende der Reaktion aufgehoben. Abhängig von dem verwendeten Blockcopolymer wird die Trübung unterschiedlich stark aufgehoben. Zur Verdeutlichung der Beobachtung sind die Veränderungen der Trübung an zwei Beispielen in Abbildung 39 dargestellt. Die jeweilige Löslichkeit der restlichen

Blockcopolymere wird in den folgenden Kapiteln erläutert. Zur Vermeidung von starken Kettenverlängerungen durch eine zweifache Addition des difunktionellen Epoxidharzes **3** (Schema 10) wird es immer im deutlichen Überschuss von 4:1_(w) zum Blockcopolymer eingesetzt.



Schema 10: Präpolymerisation der kettenverlängerten Polyester **Poly-3** mit einem DGEBA-basierten Epoxidharz **3**. Es entstehen Epoxid-funktionalisierte Polyester **Poly-4**. Als Nebenreaktionen sind zweifache Additionen von **Poly-3** zu **Poly-5** möglich. Die Verzweigung bzw. mögliche Teilvernetzung der Moleküle wird deutlich.



Abbildung 39: Trübung vor (links) und nach der Präpolymerisation (rechts) mit den Blockcopolymeren To1-2 (1:2_(w)) (oben) sowie PolyTHF-To1 (unten) und dem Epoxidharz **3** bei 35 °C.

Die Addition der Carbonsäurefunktionen an die Epoxide lässt einen Carbonsäureester und sekundäre Hydroxylgruppen resultieren (Schema 10). Der Reaktionsverlauf kann daher durch die Titration der verbleibenden Carbonsäuregruppen sowie über das entsprechende Epoxidäquivalent (EEW) bestimmt werden. Der Verlauf der Säurezahl und des EEW's sind in Abbildung 40 dargestellt. Lediglich 0,03 Gew-% PPh₃ **13** sind als Katalysator für eine schnelle und vollständige Addition der Carbonsäurefunktionen zum entsprechenden Ester notwendig. Aufgrund des verstärkten katalytischen Effekts der aromatischen Carbonsäure durch die höheren pK_s-Werte finden die Additionen an das Epoxidharz **3** schneller statt.^[142] Nach 60 min bei 120 °C werden keine verbleibenden Carbonsäuregruppen nachgewiesen und die Reaktion ist beendet. Die Präpolymerisationen werden aus diesem Grund für alle kettenverlängerten Blockcopolyester 1,5 h bei 120 °C gehalten. Die vollständige Addition wird über die SZ am Ende der Reaktion kontrolliert.

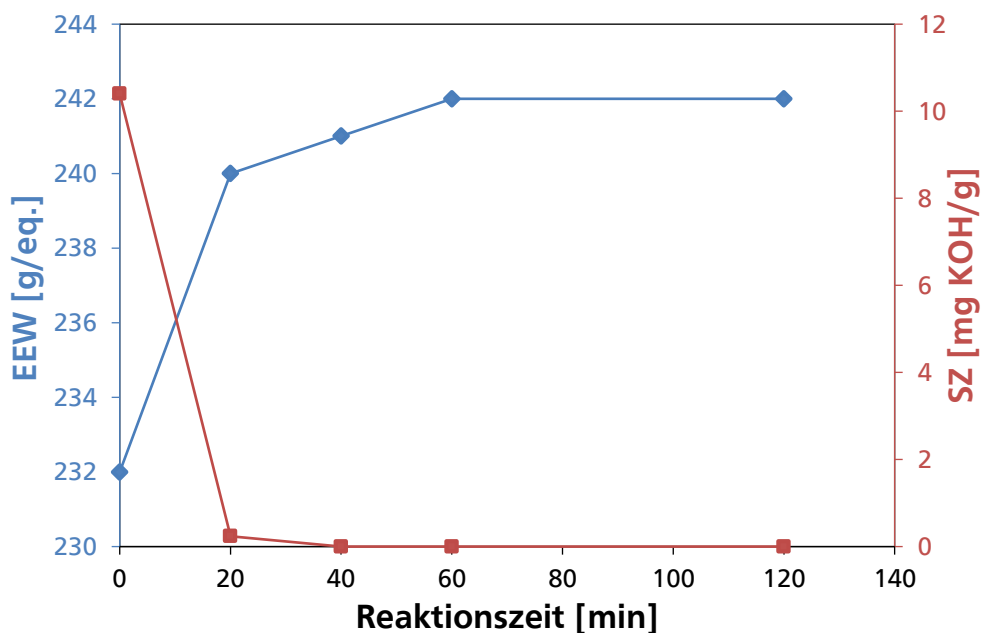
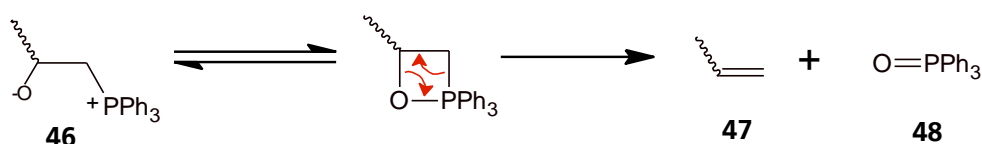


Abbildung 40: Reaktionsverlauf der SZ und des EEW's von der Präpolymerisation am Beispiel mit To1-2 (1:2_(w)) und dem DGEBA-basierten Epoxidharz **3**.

Der Vorteil bei der Verwendung von PPh_3 **13** ist eine selbstinduzierte Deaktivierung der katalytischen Wirkung nach der vollständigen Präpolymerisation und einem Überschuss an Epoxidgruppen.^[1] Das PPh_3 **13** wird nach dem nukleophilen Angriff der Lewis-Base durch eine Umlagerungsreaktion der Betain-Struktur **46** oxidiert. Es entsteht ein endständiges Olefin **47** sowie Triphenylphosphanoxid **48**.



Schema 11: Abbaumechanismus von PPh_3 **13** nach dem nukleophilen Angriff der Lewis-Base an eine Epoxidgruppe. Das PPh_3 **13** wird über die Betain-Struktur **46** in ein endständiges Olefin **47** und Triphenylphosphanoxid **48** oxidiert. Die katalytische Wirkung wird deaktiviert.^[1]

Trotz des hohen Überschusses an Epoxidharz während der Präpolymerisation wird ein hoher Viskositätsanstieg festgestellt. Dieser Anstieg ist auf zweifache Additionen der Carbonsäuren an das difunktionelle Epoxidharz **3** zurückzuführen, die eine Molekulargewichtszunahme durch Verzweigungen in den Blockcopolymeren zur Folge hat. Die Untersuchung mittels GPC weist die starke Molekulargewichtszunahme nach (Abbildung 41).

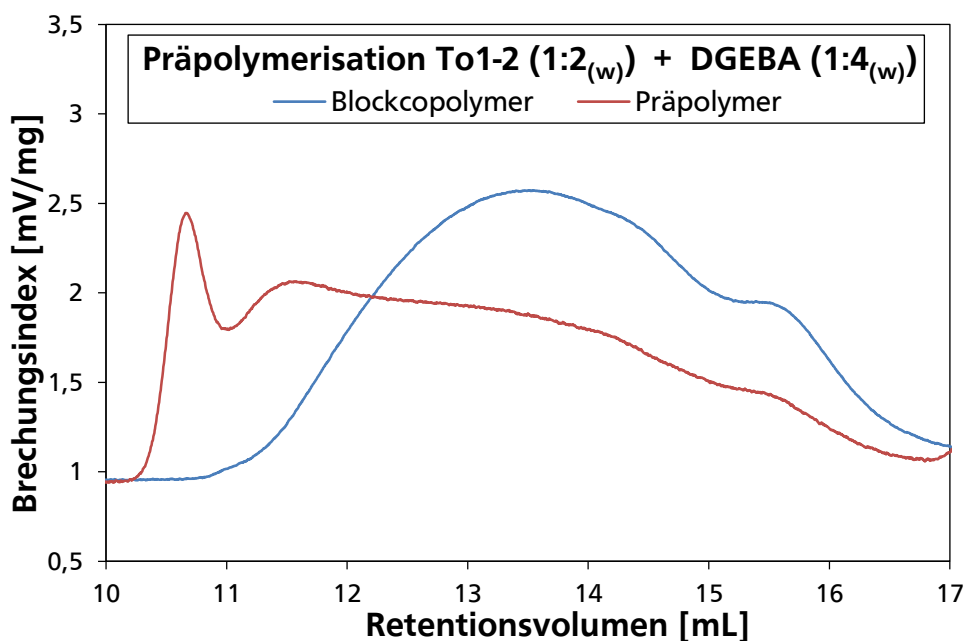


Abbildung 41: Vergleich der GPC des Blockcopolymers To1-2 ($1:2_{(w)}$) vor und nach der Präpolymerisation. Da das Epoxidharz **3** bei der Präpolymerisation im Überschuss von $1:4_{(w)}$ eingesetzt wird, ist die Intensität des Präpolymers mit fünf multipliziert, um eine Vergleichbarkeit zu erreichen. Das niedermolekulare Epoxidharz **3** (Ret.-Vol. $V_R > 17$ min) wird nicht dargestellt.

Die Kettenverlängerung mit dem PMDA **42** hat eine breite Verteilung der Molekulargewichte sowie der Funktionalitäten pro Molekül zur Folge. Die hochmolekularen Anteile des Blockcopolymers in der GPC (Ret.-V. > 14 mL, blaue Kurve) besitzen höhere Funktionalitäten im Vergleich zu dem niedrigmolekularen Anteil (Ret.-V. < 14 mL). Letztgenannte beinhalten auch die verbleibenden Ausgangspolyole. Die Kettenverlängerung durch das Epoxidharz **3** tritt daher verstärkt bei den hochmolekularen Blockcopolymeren auf. Als Resultat wird die breite Molekulargewichtsverteilungen für die Präpolymere weiter verstärkt. Die Werte erstrecken sich von 1000 g/mol bis über 100.000 g/mol („Aufstauen“ der Moleküle aufgrund Ausschlussgrenze der Säule).

4.2.3. Temperaturabhängigkeit der Blockcopolymerisation

Ein wichtiger Parameter für die Synthese der Blockcopolymere ist die Reaktionstemperatur. Die Variation der Temperatur ermöglicht die Untersuchung kinetischer Aspekte der Synthese, aber auch Einflüsse auf die Strukturen und Eigenschaften der sich bildenden segmentierten Blockcopolymere. Untersucht werden die Blockcopolymerisation bei den Temperaturen 120 °C, 130 °C und 140 °C bezüglich Kinetik und Eigenschaften der resultierenden Blockcopolymere.

Der Reaktionsverlauf anhand der GPC-Messungen am Beispiel von To1-2 ($1:2_{(w)}$) und einer Temperatur von 140 °C ist in Abbildung 36 (S. 50) dargestellt. Die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten können über die Abnahme der PMDA-Konzentration sowie den steigenden Molekulargewichten nachvollzogen werden. Erwartungsgemäß nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu (Abbildung 42).

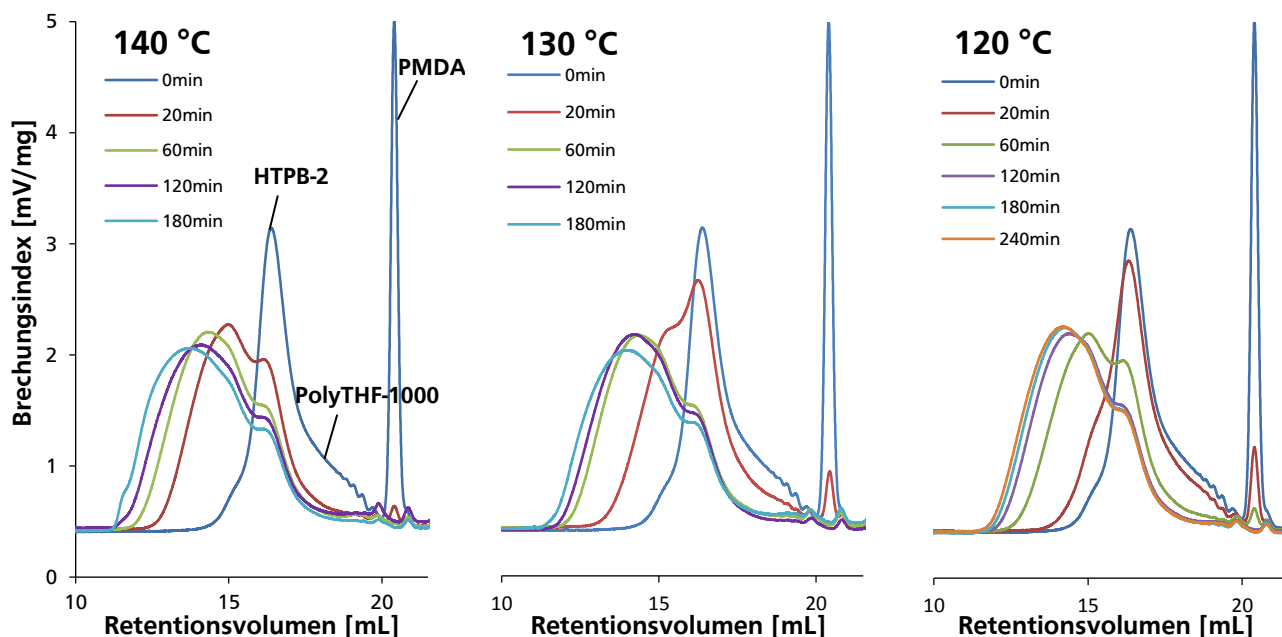


Abbildung 42: GPC-Reaktionsverläufe der Blockcopolymerisation von To1-2 (1:2_(w)) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Weiterhin werden abweichende Molekulargewichte der resultierenden Polyester-Blockcopolymere für die verschiedenen Temperaturen nachgewiesen. Aus den GPC's der Reaktionen geht hervor, dass die finalen Molekulargewichte bei höheren Temperaturen zunehmen. Im Fall der Reaktion bei 140 °C wird trotz vollständiger Addition der Anhydride weiterhin eine starke Molekulargewichtszunahme beobachtet, wohingegen die Zunahme bei 120 °C gegen Ende der Reaktion stark abnimmt. Der theoretische Wert der SZ wird bei der Reaktion mit 120 °C nicht unterschritten.

Da keine Anhydride mehr vorhanden sind und auch bei den Blockpolymeren mit PolyTHF-1000 und PMDA 42 ohne HTPB ein ähnlicher Verlauf der Molekulargewichte und SZ- sowie Viskositätsverläufe beobachtet werden, sind hauptsächlich Veresterungsreaktionen der entstehenden Carbonsäuren mit den verbleibenden Hydroxylfunktionen für die Zunahme verantwortlich. Zusätzlich können in den FT-IR-Spektren geringe Abnahmen der Schwingungen der Doppelbindungen beobachtet werden. Eine geringfügige radikalische Verzweigung trägt ebenfalls einen Anteil zur Viskositätszunahme bei. Die Veresterungsreaktionen wirken einer linearen Struktur der Blockcopolymere entgegen, da Verzweigungen durch die Bildung der Pyromellitate entstehen. Reaktionen bei 140 °C werden daher für alle Blockcopolymer-Synthesen nach 2 h beendet, um den Einfluss der Nebenreaktion gering zu halten.

4.3. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der kettenverlängerten Polyester in Abhängigkeit der gewählten Syntheseparameter

4.3.1. Abhängigkeit der Dianhydrid-Konzentration

Produkteigenschaften

Ein sehr wichtiger Parameter für die Synthese der kettenverlängerten Polyester **Poly-3** bzw. **Poly-4** sind die Konzentrationsverhältnisse der Edukte in der anfänglichen Reaktionsmischung. Als erstes wird der Einfluss der Dianhydrid-Konzentration untersucht. Dianhydrid-Konzentrationen wirken sich auf das Molekulargewicht sowie die Funktionalitäten der Blockcopolymere aus. Höhere Konzentrationen an

Dianhydrid haben mehr Additionsreaktionen der Polyole bzw. Kettenverlängerungen zur Folge und resultieren deshalb in höheren Molekulargewichten sowie Carbonsäure-Funktionalitäten pro Molekül. Ebenso bewirken hohe Konzentrationen durch die vermehrte Ausbildung von reaktiven Carbonsäuren eine verbesserte Kompatibilität zu den Epoxidharzen, die in der anschließenden Präpolymerisation in mehr Epoxid-Funktionalitäten am Blockcopolymer resultieren. Zusätzlich wird mehr HTPB mit PolyTHF-Molekülen blockcopolymerisiert und die Konzentration an freiem HTPB verringert, das schlecht im Epoxidharz **3** löslich ist. Der Einfluss der Dianhydrid-Konzentrationen beinhaltet daher mehrere Veränderungen an der Struktur der Blockcopolymeren, die hinsichtlich der Kompatibilität zum Epoxidharz **3** teilweise gegenläufig sind. Begrenzt wird die PMDA-Konzentration durch die Viskosität, da eine Zunahme von Molekulargewicht und Funktionalitäten auch eine erhöhte Viskosität zur Folge hat. Die Viskosität ist bei der Entwicklung neuer Toughener eine maßgebende Größe, da kommerzielle Anwendungen von der Verarbeitbarkeit der Epoxidharz-Formulierungen abhängig sind. Als Grenzwert wird eine Viskosität von maximal 300 Pas bei 25 °C nach der Präpolymerisation und einem Elastomeranteil von 20 Gew-% im Epoxidharz **3** gesetzt. Es werden vier verschiedene PMDA-Konzentrationen im Viskositätsbereich untersucht, bei denen die Anhydride immer im Unterschuss zu den Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Es entstehen kettenverlängerte Blockcopolyester, die nur zwischen den Polymerblöcken Carbonsäuregruppen besitzen. Die terminalen Hydroxylgruppen bleiben unverändert. Veranschaulicht werden die beschriebenen Einflüsse auf die Struktur der Blockcopolymeren in Abbildung 43.

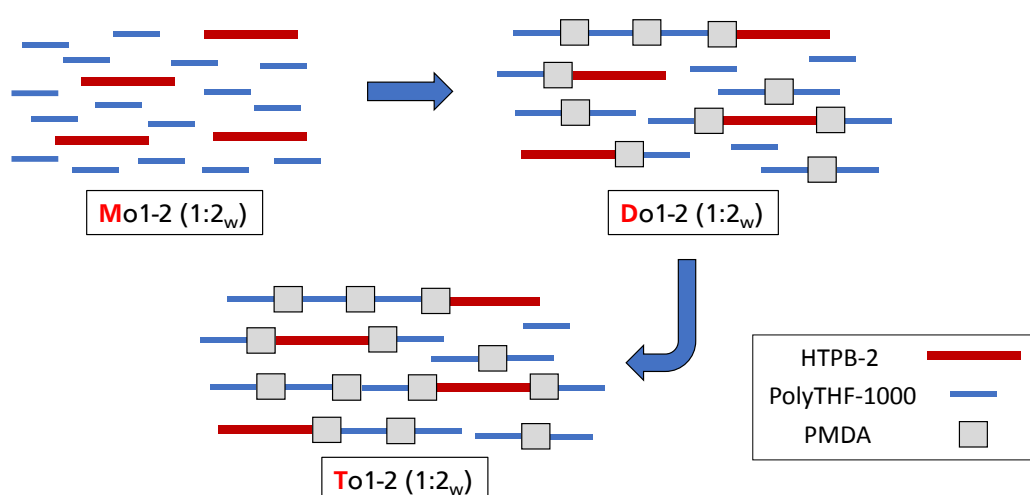


Abbildung 43: Vereinfachte Darstellung der Blockcopolymeren mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen.

Die Chromatogramme der Molekulargewichtsverteilungen mit den vier verschiedenen PMDA-Konzentrationen in den synthetisierten Blockcopolymeren sind in Abbildung 44 dargestellt. Zusätzlich sind wichtige Kennwerte der Blockcopolymeren in Tabelle 9 zusammengefasst. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden in diesem Abschnitt alle Blockcopolymeren mit PolyTHF-1000 und HTPB-2 als Ausgangspolymeren sowie einem gleichbleibenden Verhältnis von PolyTHF-1000 zu HTPB-2 von 1:2_(w) synthetisiert. Lediglich die PMDA-Konzentration wird verändert. Bei den verwendeten PMDA-Konzentrationen handelt es sich um eine durchschnittlich einfache (D), 1,5-fache (X) und zweifache (T) Kettenverlängerung durch das Dianhydrid. Weiterhin wird zum Vergleich das HTPB-2 und PolyTHF-1000 ohne PMDA **42** (M) als Blend verwendet. Aus den Chromatogrammen in Abbildung 44 ist ein Molekulargewichtsanstieg mit steigender PMDA-Konzentration zu erkennen. Zusätzlich kann in

Tabelle 9 ein Anstieg der Viskosität sowie Funktionalität anhand der steigenden Säurezahl bei höheren PMDA-Konzentrationen festgestellt werden.

Die anschließende Präpolymerisation wird entscheidend durch die PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren beeinflusst. Die GPCs der Präpolymerisationen sind in Abbildung 45 dargestellt. Wichtige Kenndaten werden in Tabelle 10 zusammengefasst. Da die Blockcopolymer-Konzentration bei der Präpolymerisation für die verschiedenen PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer konstant bei 20 Gew.-% gehalten wird, werden die äquivalenten Verhältnisse der reaktiven Gruppen verändert. Abhängig vom Verhältnis der Epoxide zu den Carbonsäuren werden zweifache Additionen der Blockcopolymere an das Epoxidharz **3** als Nebenreaktion verstärkt bzw. verringert. Zweifache Additionen an das Epoxidharz **3** haben einen Molekulargewichtsanstieg der Blockcopolymere zur Folge und resultieren in Verzweigungen im Blockcopolymer. Je höher die Carboxyl-Funktionalität der Blockcopolymere bzw. kleiner das Verhältnis von Epoxiden zu den Carbonsäuren ist, desto ausgeprägter sind die Molekulargewichtszunahmen durch die zweifache Addition an das Epoxidharz **3** (Abbildung 45). Additionen der aliphatischen Hydroxyl-Endgruppen an das Epoxidharz **3** finden bei den gewählten Bedingungen nicht statt. Im Fall des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) wird daher keine Präpolymerisation durchgeführt. Es wird keine zusätzliche Modifizierung der endständigen Hydroxylgruppen realisiert, wodurch die Löslichkeit des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) aufgrund der hohen Konzentration an inkompatiblen HTPB-2 eingeschränkt ist. Es resultieren milchig, trübe Formulierungen mit dem Epoxidharz **3**. Die Löslichkeit der mit PMDA **42** kettenverlängerten Blockcopolymere kann nach der Präpolymerisation im Epoxidharz **3** im Vergleich zum Polymerblend Mo1-2 (1:2_(w)) deutlich verbessert werden. Nach vollständiger Präpolymerisation der Blockcopolymere mit dem Epoxidharz **3** werden abhängig von der PMDA-Konzentration leicht trübe bis halbdurchsichtige Mischungen erhalten, die nach der Verdünnung mit dem Epoxidharz **3** auf 10 Gew.-% für alle verwendeten PMDA-Konzentrationen in vollständig transparenten Mischungen resultieren. Höhere Konzentrationen an PMDA **42** bewirken hierbei aufgrund höherer Carboxyl-Funktionalitäten am Blockcopolymer eine Steigerung der Kompatibilität bei 20 Gew.-%.

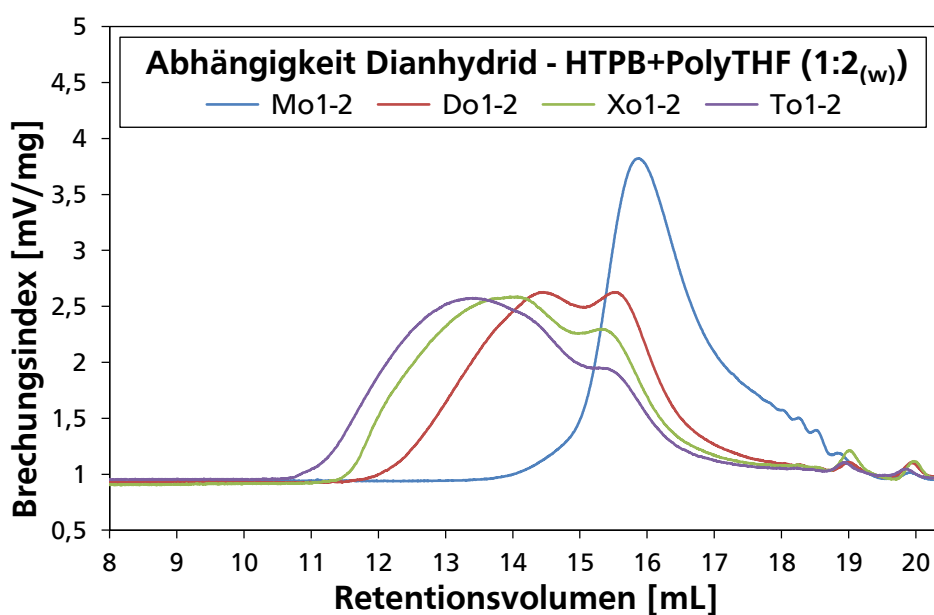


Abbildung 44: GPC's der Blockcopolymere aus HTPB-2 und PolyTHF-1000 mit vier verschiedenen PMDA-Konzentrationen. Das HTPB-PolyTHF-Verhältnis beträgt 1:2_(w).

Tabelle 9: Wichtige Kennwerte der Blockcopolymeren abhängig von der PMDA-Konzentration.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	M_n [g/mol]	freies HTPB-2 [Gew.-%]	Transparenz
Mo1-2 (1:2 _(w))	0	1,8	1500	33*	++
Do1-2 (1:2 _(w))	42	62	2600	5	++
Xo1-2 (1:2 _(w))	48	144	2900	3	++
To1-2 (1:2 _(w))	56	680	3700	2	++

* theoretischer Wert aus dem Massenverhältnis

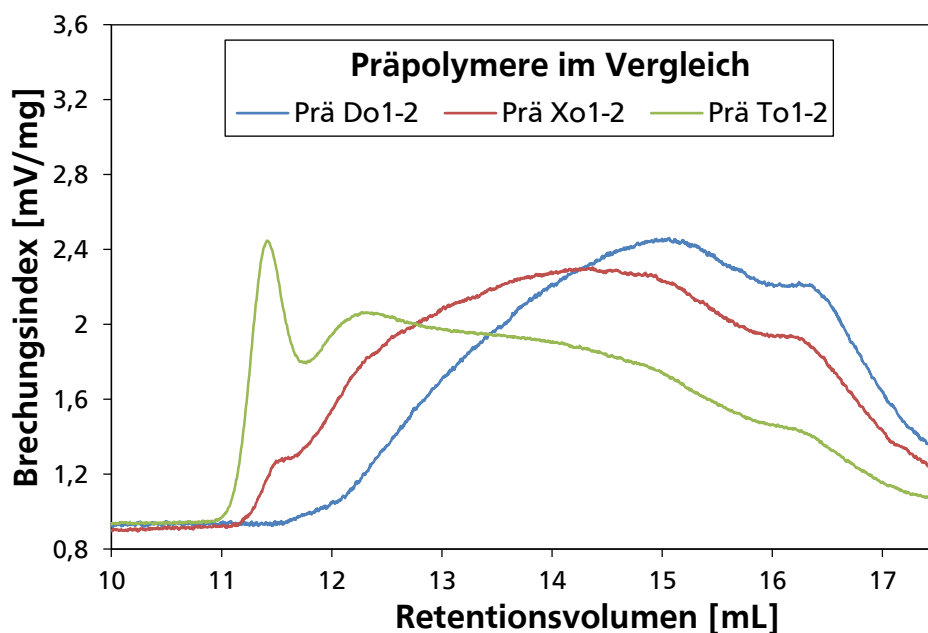


Abbildung 45: GPC's der Präpolymerisation von den Blockcopolymeren mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen. Die Signale des niedrigmolekularen Epoxidharzes **3** sind nicht dargestellt. Das HTPB-PolyTHF-Verhältnis beträgt 1:2_(w) und die Konzentration im Epoxidharz **3** ist 20 Gew.-%.

Tabelle 10: Wichtige Kenndaten der präpolymerisierten Blockcopolymeren.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	EEW [g/eq]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	Löslichkeit im Epoxidharz (10 Gew.-%)
Mo1-2 (1:2 _(w))	<0,5	229	4,4	--
Do1-2 (1:2 _(w))	<0,5	237	50	++
Xo1-2 (1:2 _(w))	<0,5	238	80	++
To1-2 (1:2 _(w))	<0,5	242	225	++

DSC und DMTA

Die präpolymerisierten Blockcopolymeren werden mit weiteren Epoxidharz **3** auf eine Blockcopolymerkonzentration von 10 Gew.-% eingestellt. Hierbei wird nur der reine Blockcopolymer-Anteil am Anfang der Präpolymerisation betrachtet, unberücksichtigt bleiben Konzentrationsveränderungen durch die Addition an das Epoxidharz **3**. Anschließend wird mit dem System aus DICY **7** und Harnstoffderivat **43** als Beschleuniger gemäß dem Temperaturprogramm in Tabelle 23 (S. 141) gehärtet. Die vollständige Aushärtung und daraus resultierende Vernetzungsdichte tragen einen entscheidenden Anteil zur Leistungsfähigkeit der Materialien bei. Vor allem die T_g 's der ausgehärteten Harze sind stark von der

Vernetzungsdichte abhängig. Aufschluss über die Vernetzungsdichte gibt die entstehende Reaktionsenthalpie ΔH_R während der Aushärtung. Die ΔH_R -Werte vom Härtungsvorgang können aus der Fläche unter den exothermen Signalen in der DSC-Analyse bestimmt werden. In Abbildung 46 sind die DSC-Messungen der Aushärtungen der Epoxidharzformulierungen mit DICY 7, Beschleuniger **43** sowie den verdünnten, präpolymerisierten Blockcopolymeren dargestellt. Ein signifikanter Einfluss der PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren auf die ΔH_R -Werte ist nicht erkennbar. Die ΔH_R -Werte liegen alle bei 490 ± 10 J/g und weisen auf vergleichbare Vernetzungsdichten der Epoxidmatrix hin. Tendenziell führen höhere PMDA-Konzentrationen in den Blockcopolymeren zu niedrigeren ΔH_R -Werten.

Die Kinetik hingegen wird durch die Zugabe der verschiedenen Blockcopolymeren verändert. Durch die Zugabe der Blockcopolymeren ergibt sich eine geringere Reaktivität, die aus einem Verdünnungseffekt der Harzsysteme resultiert.^[61] Die höheren EEW's (Tabelle 10, S. 59) verstärkt durch die Präpolymerisation verdeutlichen diesen Effekt. Da die Carbonsäuren der Blockcopolymeren bei der Präpolymerisation mit den Epoxidgruppen reagieren, wird der EEW der Formulierung mit steigenden PMDA-Konzentrationen weiter erhöht. Wie aus der DSC-Analytik Abbildung 46 erkennbar, nimmt im Vergleich zum Polymerblend Mo1-2 (1:2_(w)) die Reaktivität durch Zugabe der Blockcopolymeren stärker ab. Da beim Mo1-2 (1:2_(w)) nur eine geringe Abschwächung der Reaktivität zu beobachten ist, kann der Verdünnungseffekt durch die Präpolymerisation als Hauptursache für die geringere Reaktivität bestimmt werden. Die Aushärtungen werden nach dem Tempern außerhalb des Formteils bei 180 °C mittels DSC auf Vollständigkeit überprüft. In den DSC's der Materialien sind keine weiteren exothermen Reaktionen mehr bis 230 °C zu beobachten.

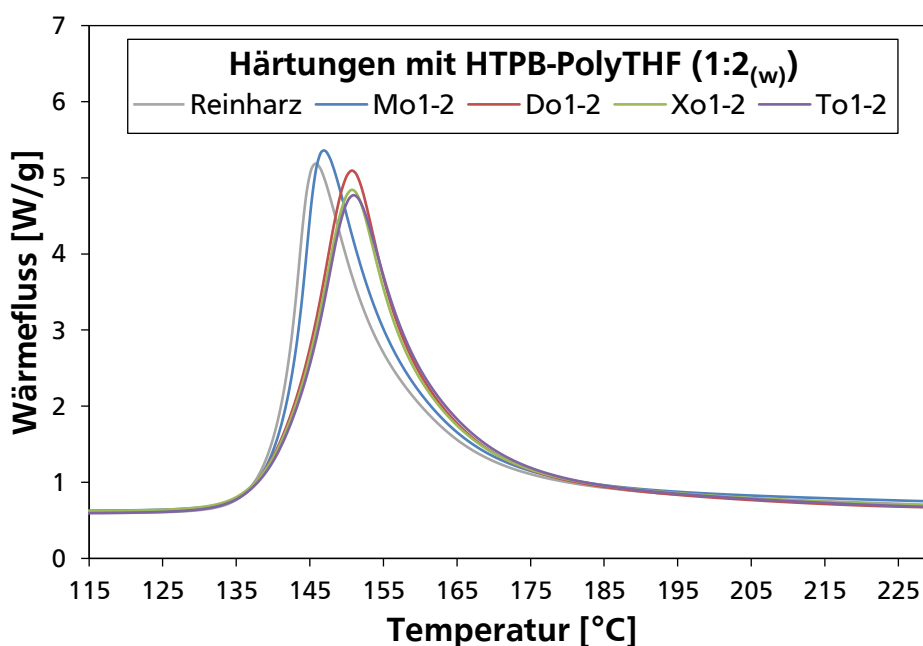


Abbildung 46: DSC-Messungen der Aushärtung von den präpolymerisierten, auf 10 Gew-% mit dem Epoxidharz **3** verdünnten Blockcopolymeren sowie 6 phr DICY 7 und 2 phr Harnstoffderivat **43**. Zum Vergleich sind die Aushärtung vom Reinharz und unmodifizierten HTPB-PolyTHF-Blend (Mo1-2 (1:2_(w))) gezeigt. Das Verhältnis zwischen HTPB-2 und PolyTHF-1000 beträgt in allen Blockcopolymeren 1:2_(w).

Anschließend wird die T_G mittels DMTA bestimmt. In Abbildung 47 ist der Verlauf der T_G 's für die verschiedenen PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer dargestellt. Zur Auswertung der T_G 's wird der Glasübergang nach $\tan \delta$ verwendet. Die folgenden Argumentationen beziehen sich daher immer auf

T_G ($\tan \delta$). Die Zugabe der Toughener lässt einen Abfall der T_G 's resultieren, deren Verlauf ein Minimum aufweist. Der Vorteil der Verwendung von flüssigen Reaktivkautschuken im Allgemeinen ist, dass aufgrund der entstehenden Phasentrennung zwischen Elastomer und Epoxidharz während der Aushärtung Eigenschaften der Epoxidmatrix nur gering beeinflusst werden.^[21] Weichmachereffekte können allerdings in der Regel nicht vollständig vermieden werden, wodurch die abfallenden T_G 's erklärt werden können. Abhängig sind die Weichmachereffekte vor allem von der Kompatibilität der Toughener, aber auch die Reaktivität und Anzahl der funktionellen Gruppe pro Molekül spielen eine große Rolle.

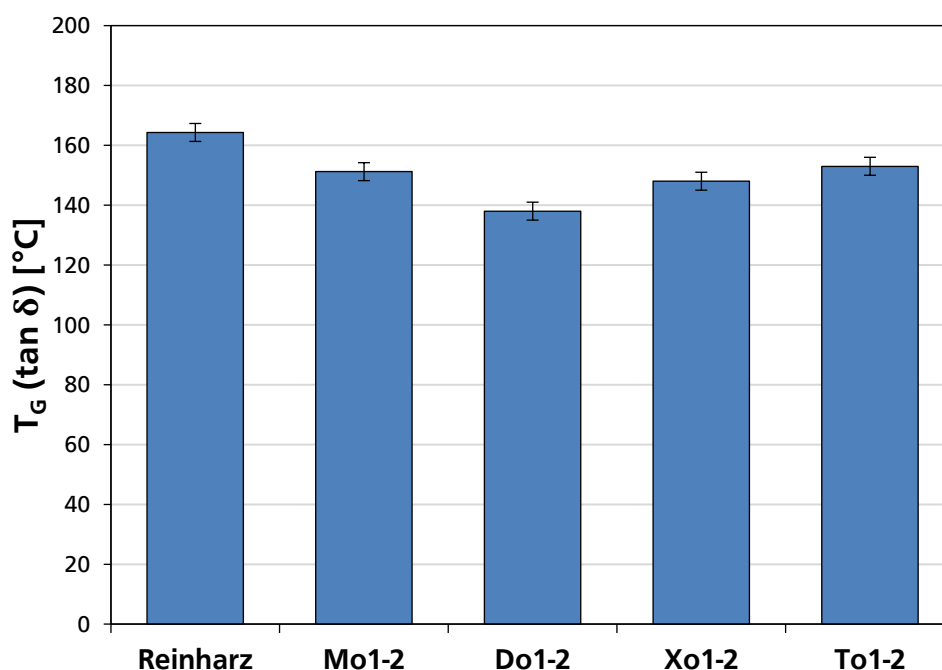


Abbildung 47: Verlauf der T_G ($\tan \delta$) von den modifizierten Epoxidharzen mit Veränderung der PMDA-Konzentration. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis beträgt 1:2_(w). Zusätzlich ist die T_G vom Reinharz dargestellt.

Zum Verständnis des Verlaufs werden die Einflüsse der PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren auf die T_G im Folgenden genauer betrachtet. Alle verwendeten Polymersysteme enthalten PolyTHF-Strukturen, die eine gute Kompatibilität bezüglich des DGEBA-basierten Epoxidharzes **3** besitzen. Je niedriger das PolyTHF- M_n ist, desto stärker wirken sich Weichmachereffekte aufgrund erhöhter Anteile an gelösten PolyTHF-Molekülen in der Epoxidmatrix aus (Abbildung 31 und Abbildung 32, S. 47). Daher haben freie PolyTHF-Moleküle einen entscheidenden Einfluss auf die T_G . Ohne PMDA **42** (Mo1-2 (1:2_(w))) ist nur freies PolyTHF-1000 und HTPB-2 vorhanden. Da PolyTHF-1000 verwendet wird, ist der Einfluss gelöster Polymere in der Epoxidmatrix entsprechend dem geringen Molekulargewicht im Vergleich zum Reinharz groß ($\Delta T_G = 15$ °C). In der Epoxidmatrix gelöste HTPB-2-basierte Moleküle sind aufgrund der geringen Kompatibilität vom HTPB-2 zum Epoxidharz **3** auszuschließen. Die Einführung von reaktiven Gruppen durch die Kettenverlängerung mit PMDA **42** führt zu einer verbesserten Phasenvermittlung zwischen Matrix und den Elastomerpartikeln in den ausgehärteten Materialien. Zum anderen können, vor allem bei geringen PMDA-Konzentrationen, niedrigmolekulare PolyTHF-Blockpolymere entstehen, deren Kompatibilität zum Epoxidharz **3** weiter erhöht ist. Diese funktionalisierten PolyTHF-Blockpolymere ermöglichen zusätzlich ein Einpolymerisieren in die Epoxidmatrix. Steigende PMDA-Konzentrationen erhöhen die Funktionalität der reaktiven Gruppen in den Blockcopolymeren, wodurch die Weichmachereffekte anfangs im Vergleich

zum Polymerblend Mo1-2 (1:2_(w)) zunehmen. Zusätzlich nehmen die Molekulargewichte der Blockcopolymere als auch HTPB-2-Segmente in den Blockcopolymeren zu. Die anfangs bimodale Kompatibilität des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) gleicht sich durch die verstärkten Kettenverlängerungen mit PMDA **42** immer weiter an. Hierdurch werden die ausgeprägten Weichmachereffekte basierend auf den niedrigmolekularen PolyTHF-Molekülen eingeschränkt.

K_{1c} und REM

Anhand der Bruchzähigkeiten sowie zugehörigen Morphologien der gehärteten Materialien sollen die strukturellen Eigenschaften der Blockcopolymere auf die entsprechende Anwendung übertragen werden. Zur Vergleichbarkeit werden alle Formulierungen auf einen Blockcopolymeranteil von 10 Gew.-% verdünnt und mit DICY **7** und **43** gehärtet (Kapitel 6.4.1, S. 141). Mit Hilfe von REM-Aufnahmen der jeweiligen Bruchflächen sollen anschließend die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgezeigt werden. In Abbildung 48 ist die Bruchzähigkeit der modifizierten Materialien in Abhängigkeit der PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren der Bruchzähigkeit des Reinharzes gegenübergestellt.

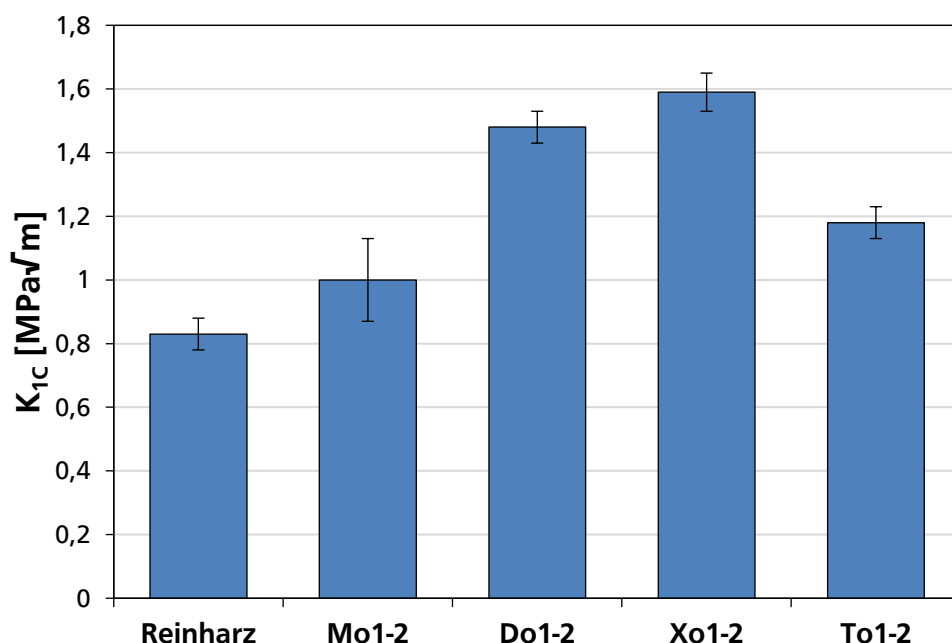


Abbildung 48: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von den Blockcopolymeren mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis 1:2_(w).

Die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der PMDA-Konzentration verläuft durch ein Maximum. Die Bruchzähigkeit kann hierbei von 0,83 MPa√m für das Reinharz auf 1,59 MPa√m für das Xo1-2 (1:2_(w))-modifizierte Epoxidharz um bis zu 190 % gesteigert werden. Verantwortlich für den Anstieg ist die Ausbildung einer zweiten Elastomerphase während der Aushärtung, die makroskopisch durch den Verlust der Transparenz der Materialein erkennbar wird. Die Erhöhung der Funktionalität durch die höheren PMDA-Konzentrationen resultiert in einer verbesserten Phasenvermittlung zwischen den Elastomerpartikeln und der Epoxidmatrix durch kovalente Bindungen^[3], die besonders beim Anstieg vom nicht reaktiven Mo1-2 (1:2_(w)) zum Do1-2 (1:2_(w)) deutlich wird. Interessant ist der Abfall der Bruchzähigkeit beim Einsatz von To1-2 (1:2_(w)) trotz steigender Funktionalitäten der Blockcopolymere. Reaktive Gruppen sind erwartungsgemäß nicht die einzigen Parameter für eine effiziente

Phasenvermittlung bzw. ein effizientes Toughening. Vor allem Volumenanteile, Molekulargewichte, Kompatibilitäten sowie Weichmachereffekte haben zusätzlich einen großen Einfluss. Für eine Verifizierung der Ergebnisse eignen sich deshalb REM-Aufnahmen der Bruchflächen zur Bestimmung der Partikelgröße und -Verteilung. Aus den Beobachtungen der Partikelgröße und -Verteilung im REM lassen sich daher erste Rückschlüsse auf die entsprechenden Parameter ziehen. Es ist bekannt, dass Kavitationen in den Elastomerpartikeln für die Initiierung plastischer Verformungen verantwortlich sind und für ein effektives Toughening essentiell sind.^[73] Kleine Partikel mit einem Durchmesser kleiner 0,1 μm kavieren schwerer und verstärken matrixbezogene Scherdeformationen bzw. eine Ablösung der Partikel.^[73] Größere Partikeldurchmesser als 5 μm hingegen unterdrücken die Kavitationen im Elastomerpartikel durch Rissüberbrückungen als Hauptmechanismus.^[35] Bevorzugte Partikelgrößen liegen daher im Bereich von 0,1 bis 5 μm . Andere Wissenschaftler gehen zusätzlich von erhöhten Crazing-Anteilen bei größeren Partikeln als 1,5 μm aus.^[7] Die mikroskopischen REM-Aufnahmen können somit auch zur Einschätzung des vorliegenden Mechanismus herangezogen werden.

Zur Visualisierung der entsprechenden Morphologien im gehärteten Zustand werden REM-Bilder der K_{1C} -Bruchflächen aufgenommen. Die REM-Aufnahmen sowie die zugehörigen Partikeldurchmesser-Verteilungen sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt. Die Bruchoberfläche des Reinharzes ist sehr glatt und hat eine gleichförmige Richtung der Rissausbreitung, charakteristische Merkmale für einen spröden Bruch. Die minimal vorhandenen, phasenseparierten Partikel im Reinharz sind auf den verwendeten Entlüfter zurückzuführen, der aufgrund der teilweise sehr hohen Viskositäten für das Entgasen der Formulierungen mit DICY 7 und Beschleuniger 43 notwendig ist. Die Bruchflächen der modifizierten Epoxidharze hingegen weisen eine heterogene Morphologie auf, deren Rissverbreitungen aufgrund der vorhandenen Elastomerpartikel keine einheitliche Richtung erkennen lässt. Ein Anstieg der Bruchzähigkeit ist die Folge. Ohne reaktive Gruppen (Mo1-2) fehlt die Phasenanbindung zwischen den Elastomerpartikeln und der Epoxidmatrix. Zusätzlich bilden sich Ansammlungen von großen bzw. auch kleinen Partikeln in der Matrix aus, die einer optimalen Bruchzähigkeit entgegenwirken. Zudem wird eine verstärkte Makrophasenseparation des HTPB-2 beobachtet, lokalisierbar durch eine Migration des Polymers an der Oberfläche der Materialien. Da vor der Aushärtung keine Löslichkeit des HTPB-2 gewährleistet ist und ohne HTPB-2 keine Migrationen zu beobachten sind, ist die Makrophasenseparation auf das inkompatible HTPB-2 zurückzuführen. Die Blockcopolymerisation mit PMDA 42 und anschließende Präpolymerisation mit dem Epoxidharz 3 ermöglicht kovalente Bindungen zwischen den beiden Phasen und lässt eine gleichmäßigere Verteilung der Elastomerpartikel erkennen. Auffällig ist die Veränderung der Partikelgrößen-Verteilung, die von einer anfänglich bimodalen in eine unimodale Verteilung übergeht. Der Durchmesser der großen Partikel wird hierbei zum Niveau der kleineren Partikel durch die Blockcopolymerisation mit PMDA 42 verschoben. Der Grund für diese Beobachtung ist die Veränderung der Kompatibilität der segmentierten Blockcopolymere. Ohne die Kettenverlängerung durch PMDA 42 (Mo1-2) liegt das PolyTHF-1000 und HTPB-2 lediglich als unmodifiziertes, Hydroxyl-terminiertes Polymer vor, deren Kompatibilität sich hinsichtlich des Epoxidharzes 3 stark unterscheidet. Ohne jegliche Modifikation des HTPB-2's ist die Kompatibilität gegenüber dem Epoxidharz 3 stark eingeschränkt. In den Epoxidharzformulierungen mit Mo1-2 (1:2_(w)) sind vor der Härtung mit DICY 7 milchige Trübungen zu erkennen, die auf eine schon vor der Härtung vorhandene Phasenseparation hinweisen. Entsprechend sind auch in den REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen große Partikel mit Durchmessern größer als 6 μm zu beobachten, die auf das HTPB-2 zurückzuführen sind. Das PolyTHF-1000 hingegen besitzt eine bessere Verträglichkeit dem Epoxidharz 3 gegenüber. Auch ohne Modifikation ist das PolyTHF-1000 in dem Epoxidharz 3 vollständig löslich. Kleinere Partikel mit Durchmessern bis 2 μm sind daher vor allem auf das PolyTHF-1000 zurückzuführen. Die Abgrenzung der Partikel nach Durchmesser erfolgt mit Hilfe der K_{1C} -Bruchflächen,

die ausschließlich mit dem PolyTHF-1000 und HTPB-2 gehärtet werden (Abbildung 32, S. 47). Partikel mit Durchmessern zwischen 2 und 6 μm können daher sowohl PolyTHF- als auch HTPB-Strukturen enthalten. Die anfänglich bimodale Kompatibilität wird durch die Kettenverlängerung mit dem PMDA **42** verändert, da immer mehr HTPB-Strukturen mit kompatiblen PolyTHF-Strukturen blockcopolymerisiert werden. Außerdem werden reaktive Carbonsäuregruppen in das System eingeführt, die die Kompatibilität der entstehenden Blockcopolymere nach der Präpolymerisation weiter verbessern. Es findet ein Angleichen der Kompatibilität statt, das letztlich bei ausreichenden Kettenverlängerungen in einem Verlust des bimodalen Charakters resultiert. Eine unimodale Partikeldurchmesser-Verteilung mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) ist die Folge. Gleichzeitig fällt die Bruchzähigkeit beim Verlust der Bimodalität von 1,59 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf 1,18 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Bessere Bruchzähigkeiten können daher mit den bimodalen Verteilungen erreicht werden. Die besten Bruchzähigkeiten ergeben sich aus einer bimodalen Verteilung mit einem Maximum der größeren Partikeldurchmesser bei 3,8 μm , wobei die Anzahl der kleinen und großen Partikel gleichmäßig verteilt ist. Zusätzlich zu der ausgebildeten Morphologie tragen auch variierende Weichmachereffekte zur verbesserten Bruchzähigkeit bei. Der Übergang der bimodalen Partikelgrößen-Verteilung mit Xo1-2 (1:2_(w)) zur unimodalen Partikelgrößen-Verteilung mit To1-2 (1:2_(w)) geht mit einer steigenden T_G einher, wobei ein Teil des Abfalls der Bruchzähigkeit auch durch geringere Weichmachereffekte ausgelöst werden kann.

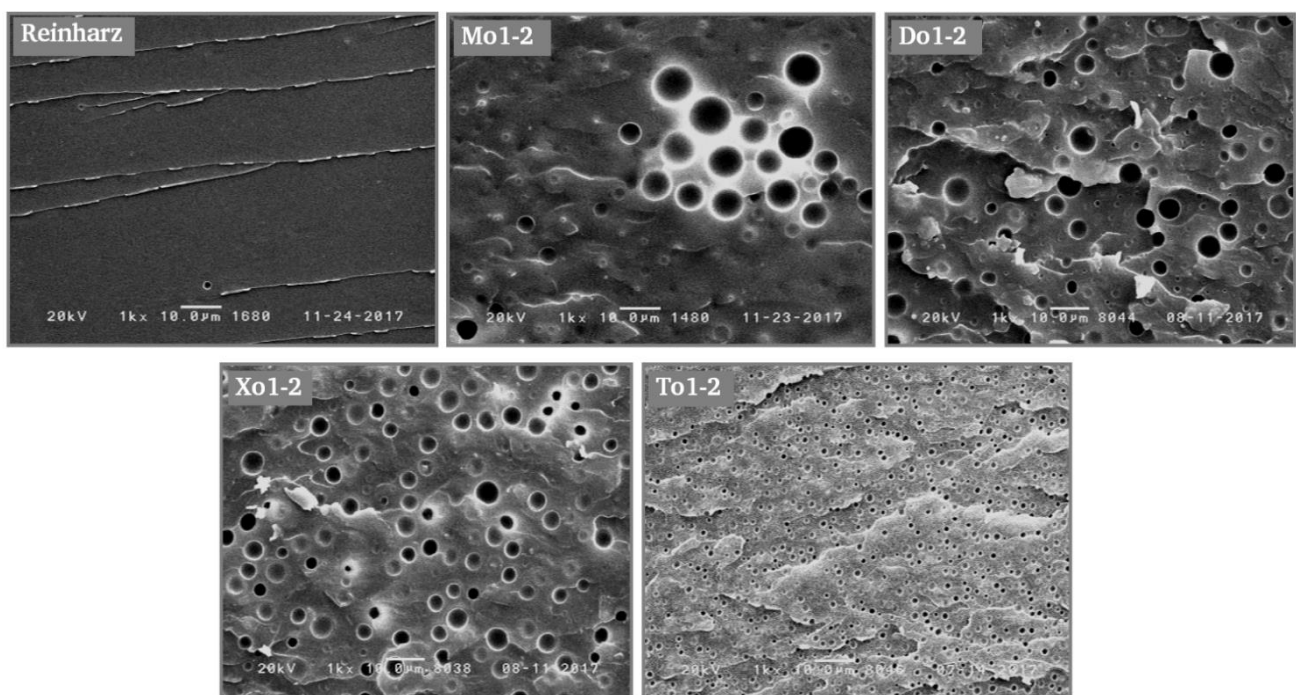


Abbildung 49: REM-Aufnahmen von der Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis ist 1:2_(w).

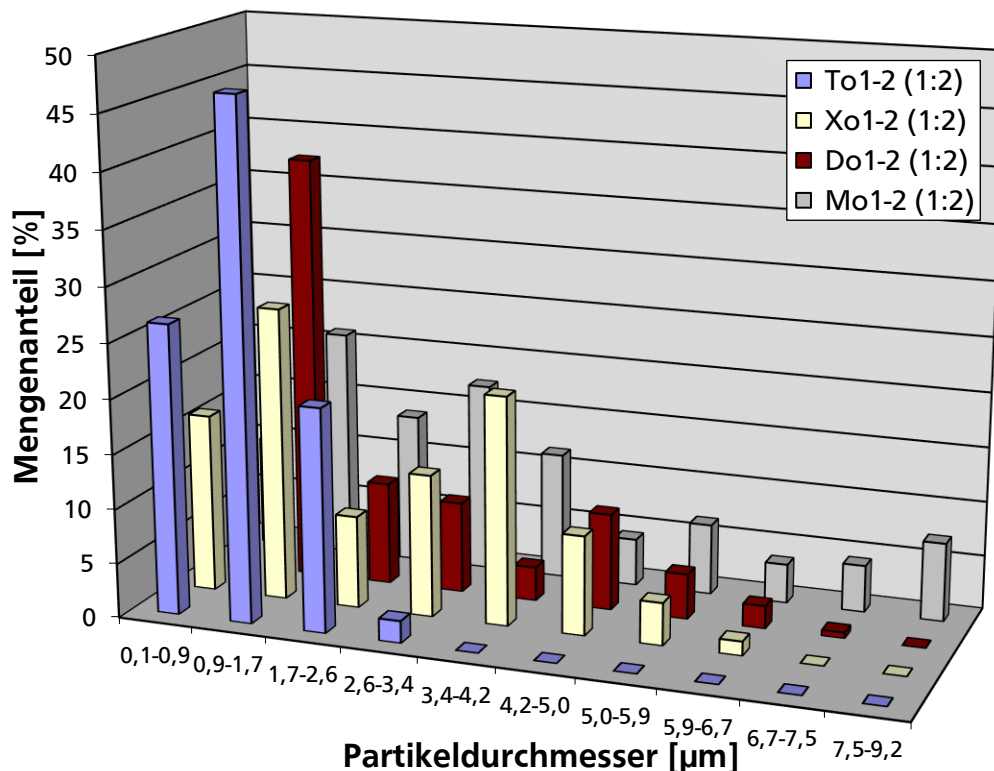


Abbildung 50: Grafische Auftragung der Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchflächen mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis 1:2_(w).

Einer Migration der HTPB-basierten Moleküle wird ebenfalls entgegengewirkt. Im Fall der Do1-2 (1:2_(w))-Blockcopolymeren wird nur noch eine minimale Migration lokalisiert, die mit steigender PMDA-Konzentration weiter abnimmt. Der migrierte Stoff wird nur in sehr geringen Mengen abgegeben und es resultieren trotz der Migration homogene Materialien, deren Morphologie gut bestimmt werden kann. Die Migration wird deshalb für die Diskussionen vernachlässigt und nur bei ausgeprägten Migrationen mit einbezogen.

Ein weiterer interessanter Aspekt bei erhöhten PMDA-Konzentrationen in den Blockcopolymeren ist die Verschiebung des Maximums der größeren Partikel hin zum Maximum der kleineren Partikeldurchmesser im Größenbereich von 0,9 bis 1,7 µm. Trotz des Angleichens der Kompatibilitäten und der ansteigenden Molekulargewichte liegt der durchschnittliche Partikeldurchmesser im unimodalen System To1-2 (1:2_(w)) nicht zwischen den Maxima. Hierfür ist vor allem die zusätzliche Einführung der reaktiven Carbonsäuren im segmentierten Blockcopolymer verantwortlich, die nach der Präpolymerisation die Kompatibilität der Blockcopolymeren hinsichtlich des DGEBA-basierten Epoxidharzes **3** erhöht. Weiterhin werden die PolyTHF-Polyole im Überschuss eingesetzt. Trotz steigender Molekulargewichte und der höheren HTPB-2-Addition an die Blockcopolymeren resultiert der kleinere Partikeldurchmesser.

Zugscherfestigkeit und T-Schälkraft

Bei der Untersuchung der Kleeigenschaften kommen im Vergleich zu den ausschließlich kohäsiven Kräften bei den Bruchzähigkeiten zusätzlich adhäsive Kräfte hinzu. Untersucht werden die Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände. Allen Epoxidharzformulierungen werden anorganische

Füllstoffe zugemischt, die für optimale Voraussetzungen der Klebverbindungen sorgen sowie verbesserte Klebeeigenschaften hervorrufen können (siehe Kapitel 4.8, S. 116). Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden die anorganischen Füllstoffe immer im gleichen Verhältnis zu den Klebstoffformulierungen zugegeben und die Formulierungen anschließend mit demselben Temperaturprogramm gehärtet (Experimententeil 6.4.2, S. 142). In Abbildung 51 sind die Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände der hybriden Klebstoffformulierungen mit den verschiedenen PMDA-Konzentrationen in den segmentierten Blockcopolymeren dargestellt.

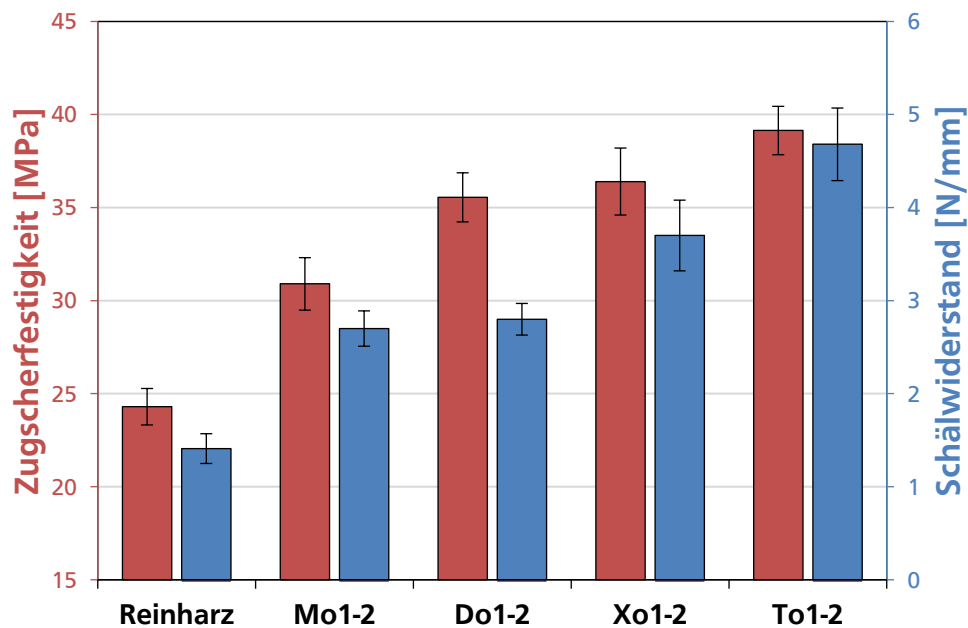


Abbildung 51: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und Schälwiderstände von der PMDA-Konzentration. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis ist 1:2_(w).

Die Zugabe der verschiedenen Blockcopolymeren wie auch des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) verstärken sowohl die Zugscherfestigkeit als auch den Schälwiderstand. Im Gegensatz zur Bruchzähigkeit verlaufen die beiden Werte jedoch nicht durch ein Maximum, sondern steigen stetig mit der PMDA-Konzentration an. Die maximalen Werte im Fall des Blockcopolymeren To1-2 (1:2_(w)) liegen bei 39,1 MPa und 4,7 N/mm, das einer Steigung um 161 % bei der Zugscherfestigkeit und 336 % bei dem Schälwiderstand im Vergleich zum Reinharz entspricht. Mittels REM-Aufnahmen können alle Klebverbindungen mit den kettenverlängerten Polyestern einem kohäsiven Bruch zugeordnet werden (Abbildung 52), wohingegen die Zugabe des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) in einem Mischbruch und das Reinharz mit den anorganischen Füllstoffen in einem adhäsiven Bruch resultiert.

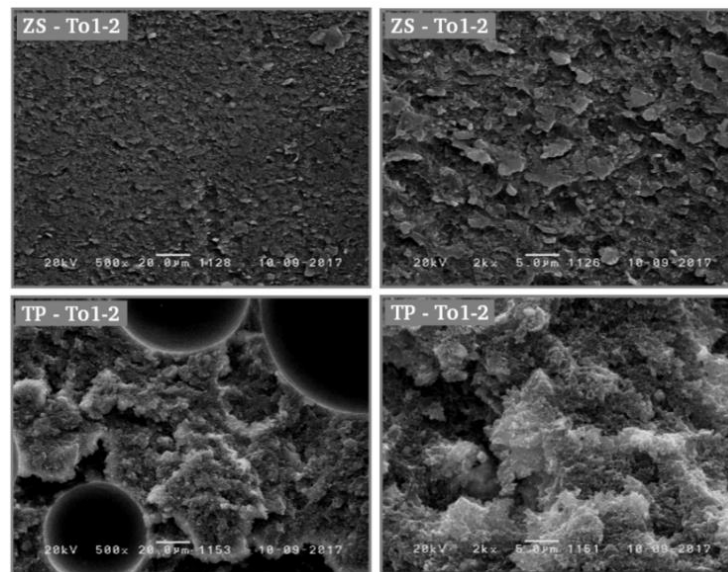


Abbildung 52: Nachweis des kohäsiven Bruchs am Beispiel des segmentierten Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)). Die Zugscher- (ZS-) Bruchflächen sind oben und die T-Schäl- (TP-) Bruchflächen unten mit den Vergrößerungen 500x (links) und 2000x (rechts) dargestellt. Bei der Vergrößerung von 2000x bei den TP-Bruchflächen sind die verwendeten Glaskugeln zu erkennen.

Optimale Voraussetzungen für Klebverbindungen können sich zu der rein auf kohäsiven Kräften basierenden Bruchzähigkeit unterscheiden, da zusätzlich hohe adhäsive Kräfte benötigt werden. Für eine gute Anhaftung sind hohe primäre bzw. sekundäre Bindungen zu den Substraten notwendig. Die Wahl und Konzentration der reaktiven Gruppen wie auch die Polarität der Klebstoffe spielen eine entscheidende Rolle. Auch die Partikelgröße und -Verteilung nehmen einen Einfluss. Forschungen^[143] ergaben, dass mit funktionalisierten HTPB's kleinere Partikeldurchmesser mit homogenen Verteilungen der Partikel zu besseren Zugscherfestigkeiten führen. Bimodale Partikeldurchmesser können sich deshalb aufgrund der größeren Partikel negativ auf die Klebverbindung auswirken. Da die Belastung bei den Schälwiderständen im Vergleich zu den Zugscherfestigkeiten nicht auf die komplette Klebefläche wirkt, sondern nur ein sehr geringer Teil der Klebverbindungsfläche beansprucht wird, wirken sich Inhomogenitäten innerhalb der Klebverbindung deutlich stärker bei den Schälwiderständen aus. Bimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen sind durch das Vorhandensein von kleinen und großen Partikeln daher vor allem für den Schälwiderstand ungeeigneter. Der Polymerblend Mo1-2 (1:2_(w)) besitzt aufgrund der geringen Anbindung der Partikel an die Epoxidmatrix nur geringe kohäsive Kräfte (Abbildung 48, S. 62). Die Zugabe von Mo1-2 (1:2_(w)) lässt jedoch einen Übergang von einem adhäsiven Bruch im Fall des Reinharzes zu einem Mischbruch erkennen. Adhäsive Kräfte werden daher verstärkt und sind vor allem auf die ungesättigten Doppelbindungen des HTPB-2 sowie inhärenten Hydroxylgruppen der Ausgangspolymere zurückzuführen. Die Einführung von reaktiven Carbonsäuren durch die Kettenverlängerung mit PMDA **42** bzw. den resultierenden Carbonsäureestern und Epoxidgruppen aus der Präpolymerisation verstärkt die Klebeeigenschaften weiter, vor allem der Schälwiderstand kann deutlich erhöht werden. Die erhöhten Wechselwirkungen der vorhandenen reaktiven Gruppen verbessern die adhäsiven Kräfte, aber auch die kohäsiven Kräfte werden durch verstärkte kovalente Bindungen der Partikel zur Epoxidmatrix verbessert. Zusätzlich werden die durchschnittlichen Partikeldurchmesser verringert und die Verteilungen vereinheitlichen sich durch den Verlust der Bimodalität, wodurch der stetige Anstieg der Leistungsfähigkeiten durch die erhöhten PMDA-Konzentrationen erklärt werden kann. Im Vergleich zu den Bruchzähigkeiten ist bei den Klebeeigenschaften deshalb das unimodale System To1-2 (1:2_(w)) bevorzugt.

Zugversuche

Für die verschiedenen PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer werden zusätzlich mit den Materialien Zugversuche durchgeführt. Die Zugversuche werden nur für die PMDA-Konzentrationen durchgeführt, um Informationen über die mechanischen Kennwerte und die zu Grunde liegenden Mechanismen zu gewinnen. Vor allem der Einfluss der eingearbeiteten Blockcopolymeren auf die Streckgrenze sowie einhergehende plastische Anteile tragen zu wichtigen Erkenntnissen bei. In Abbildung 53 sind die E-Module sowie in Abbildung 54 die Streckgrenzen und Bruchdehnungen der Materialien dargestellt.

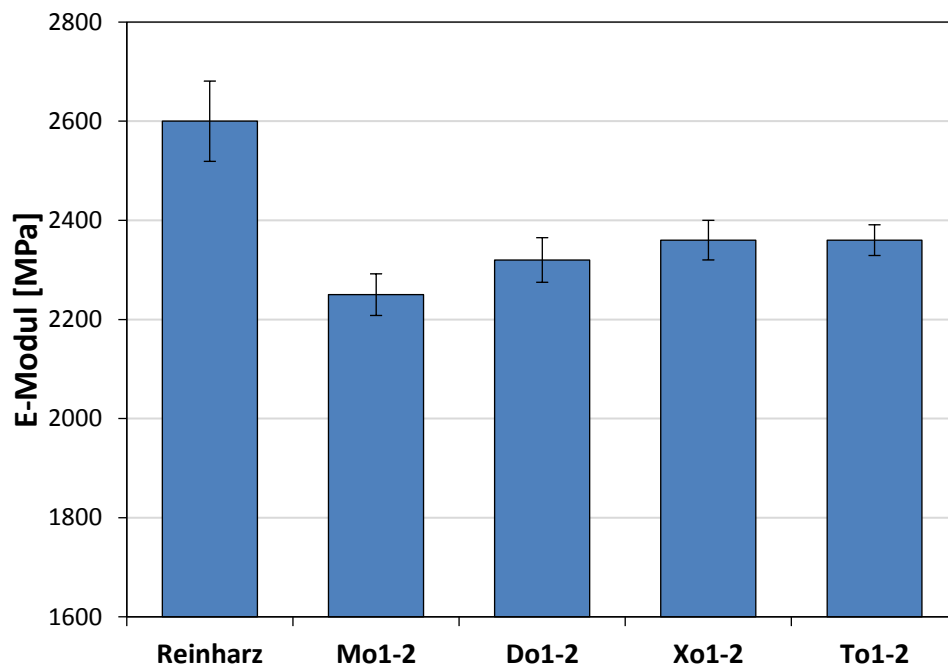


Abbildung 53: E-Module der modifizierten Epoxidharze. Die verschiedenen PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer sind dem Reinharz gegenübergestellt. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis 1:2_(w).

Erwartungsgemäß ist ein Abfall der E-Module durch die Einarbeitung der Blockcopolymeren zu beobachten. Wie bei den T_G 's sind hierfür Weichmachereffekte verantwortlich. Auch der Verlauf des E-Moduls ist mit dem der T_G 's vergleichbar. Auffällig ist der stärkere Abfall des E-Moduls der Materialien mit dem Polymerblend Mo1-2 (1:2_(w)) im Vergleich zur entsprechenden T_G . Die Weichmachereffekte der unmodifizierten Polyole, die hauptsächlich auf gelösten Polymeren in der Epoxidmatrix basieren, wirken sich stärker auf die E-Module aus. Aufgrund der teilweise starken Migration der Polyole ist die Vergleichbarkeit allerdings eingeschränkt. Mit steigenden PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer ist hingegen wie bei den T_G 's ein steigender Trend des E-Moduls zu beobachten.

Wertvolle Erkenntnisse werden durch die Bruchdehnung und die Streckgrenze gewonnen. Da Kavitationen in den Partikeln und folgende plastische Deformationen der Epoxidmatrix als Hauptmechanismus für die verbesserten Bruchzähigkeiten verantwortlich gemacht werden^[18, 21], kann diese verstärkte Fähigkeit zu plastischen Verformungen der Epoxidmatrix anhand der Zugversuche veranschaulicht werden. Mit Hilfe der Bruchdehnung in Kombination mit der Streckgrenze in Abbildung 54 werden die ausgeprägten plastischen Anteile in der Zug-Dehnungskurve durch die Einarbeitung der Blockcopolymeren erkennbar. Für alle modifizierten Epoxidharze kann eine niedrigere

Streckgrenze ermittelt werden, die sich nicht signifikant mit der PMDA-Konzentration im Blockcopolymer unterscheidet. Im Vergleich zum spröden Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Reinharzes wird die Duktilität drastisch gesteigert. Zusätzlich werden höhere Bruchdehnungen mit steigenden PMDA-Konzentrationen bestimmt, die in Kombination mit den niedrigeren Streckgrenzen auf die verstärkten plastischen Anteile der Epoxidmatrix hinweisen. Der Einsatz des Polymerblends Mo1-2 (1:2_(w)) hingegen bewirkt im Vergleich zum Reinharz keine Steigerung der Bruchdehnung. Die unzureichende Phasenvermittlung aufgrund abwesender kovalenter Bindungen der Partikel wird deutlich.

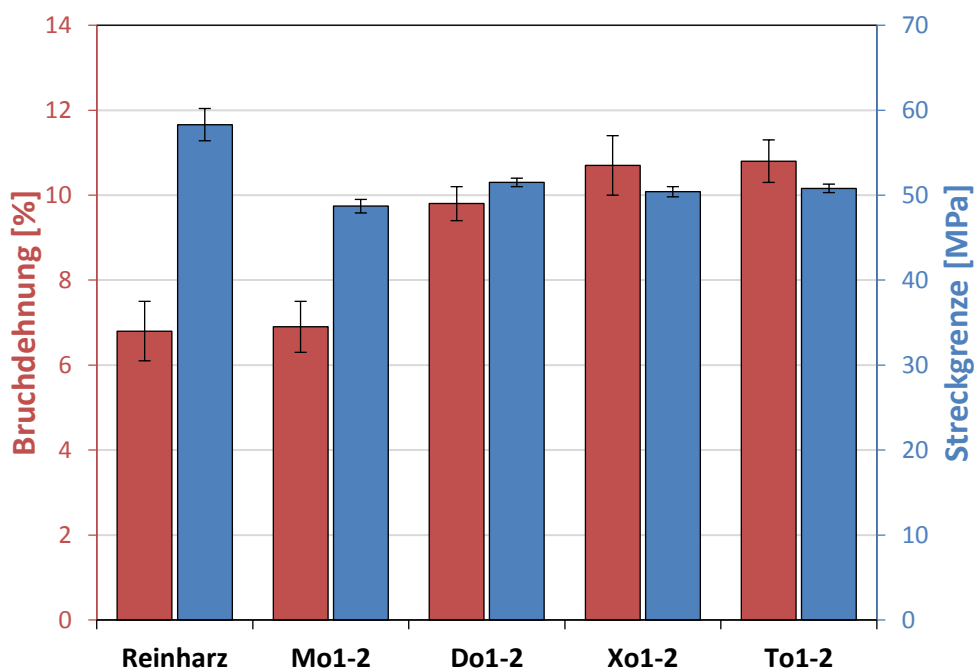


Abbildung 54: Bruchdehnungen und Streckgrenzen der modifizierten Epoxidharzen. Die verschiedenen PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer sind dem Reinharz gegenübergestellt. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-% und das HTPB-PolyTHF-Verhältnis 1:2_(w).

4.3.2. Einfluss des HTPB-Anteils im segmentierten Blockcopolymer

Produkteigenschaften

Die Variation der HTPB-2-Konzentration nimmt einen direkten Einfluss auf die Kompatibilität der segmentierten Blockcopolymeren. HTPB-2 ist ein unpolares Polymer, das nicht im Epoxidharz 3 löslich ist. PolyTHF als Copolymer hingegen kann vollständig im Epoxidharz 3 gelöst werden. Eine Blockcopolymerisation der beiden Polymere führt daher zu amphiphilen Blockcopolyestern, die sowohl kompatible als auch inkompatible Blöcke besitzen. Je höher die HTPB-2-Konzentration hierbei gewählt wird, desto mehr unpolare Segmente resultieren in den Blockcopolymeren. Die Kompatibilität zum Epoxidharz 3 nimmt ab. Für die Untersuchungen werden vier verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen ausgewählt, die anhand der Verhältnisse von HTPB-2 zu PolyTHF-1000 dargestellt werden: 1:1_(w), 1:2_(w), 1:4_(w) und die kettenverlängerten Homoblockpolymere Ao1 von PolyTHF-1000. Weiterhin werden die Verhältnisse für zwei verschiedenen PMDA-Konzentrationen (Do1-2, To1-2) untersucht, um sowohl den Einfluss auf unimodale als auch bimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen zu vergleichen. Für eine

Veranschaulichung der Einflüsse ist in Abbildung 55 wieder eine vereinfachte Darstellung der Blockcopolymere mit den verschiedenen HTPB-Konzentrationen dargestellt.

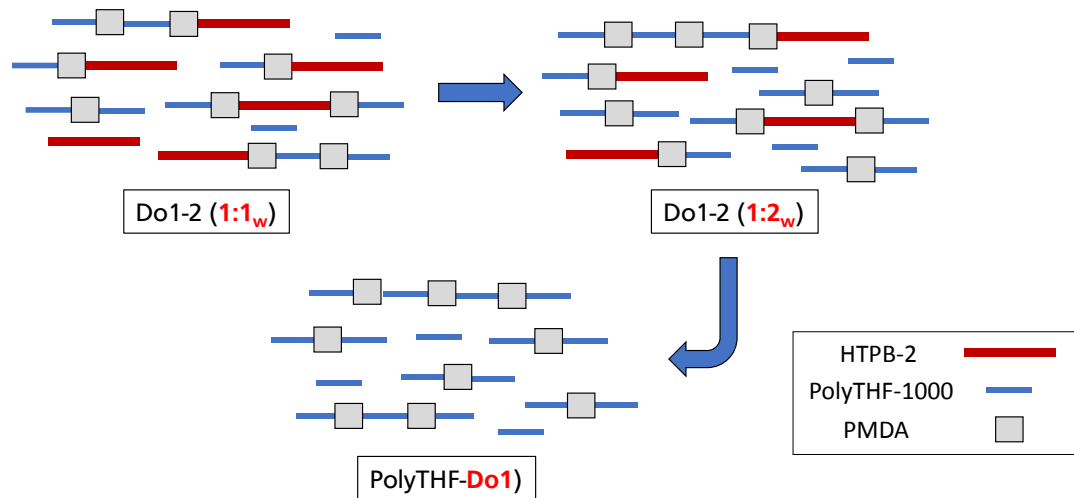


Abbildung 55: Vereinfachte Darstellung der Do1-2-Blockcopolymere mit den verschiedenen HTPB-Konzentrationen.

In Abbildung 56 sind die GPC's der Do1-2- und To1-2-Blockcopolymere mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen dargestellt sowie die wichtigen Kenndaten in Tabelle 11 zusammengefasst. Das höhere Molekulargewicht von HTPB-2 führt zu höheren Molekulargewichten der Blockcopolymere. Auch der Anteil an freien HTPB-2 steigt durch die höheren Konzentrationen an HTPB-2. Die SZ der Blockcopolymere hingegen nimmt ab. Trotz der höheren HTPB-2-Konzentrationen werden mit allen verwendeten Konzentrationen vollständig transparente Blockcopolymere erhalten. Höhere HTPB-2-Konzentrationen werden nicht verwendet, da ein zu starker Anstieg der Viskosität beobachtet wird.

Die GPC's der Präpolymere sind in Abbildung 57 dargestellt und entsprechende Kenndaten in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Untersuchung der Blockcopolymere nach der Präpolymerisation ergibt eine starke Zunahme der Molekulargewichte durch weitere Kettenverlängerungen der Blockcopolymere mit dem difunktionellen Epoxidharz **3**. Geringere HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer führen trotz abnehmender SZ auch nach der Präpolymerisation weiterhin höhere Molekulargewichte. Die höheren Viskositäten bleiben daher in den Präpolymeren erhalten. Im Fall der HTPB-2-Konzentration von 1:1_(w) wird eine Präpolymer-Viskosität von 475 Pas gemessen, die über der vorher festgelegten maximalen Viskosität von 300 Pas bei 20 Gew.-% liegt. Eine ausreichende Löslichkeit im Epoxidharz **3** ist bei allen Konzentrationen gegeben, so dass alle verwendeten Blockcopolymere nach einer Verdünnung auf 10 Gew.-% in vollständig transparenten Präpolymeren bei RT resultieren.

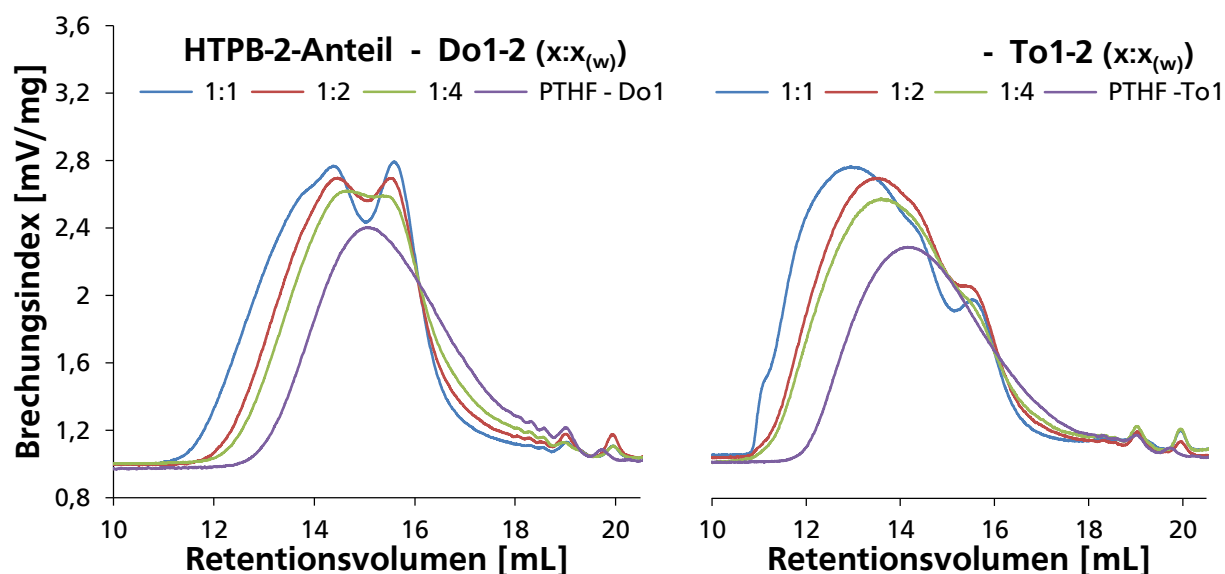


Abbildung 56: GPC's der Blockcopolymeren Do1-2 ($x:x_{(w)}$) (links) und To1-2 ($x:x_{(w)}$) (rechts) mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen.

Tabelle 11: Wichtige Kenndaten der Blockcopolymeren mit den verschiedenen HTPB-2-Anteilen.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	M_n [g/mol]	freies HTPB-2 [Gew.-%]	Transparenz
Do1-2 (1:1 _(w))	37	125	2800	7	++
“ (1:2 _(w))	42	62	2600	5	++
“ (1:4 _(w))	48	35	2300	3	++
PolyTHF-Do1	52	18	2100	0	++
To1-2 (1:1 _(w))	50	1.900	5000	3	++
“ (1:2 _(w))	56	680	3700	2	++
“ (1:4 _(w))	60	390	3200	1	++
PolyTHF-To1	67	120	2800	0	++

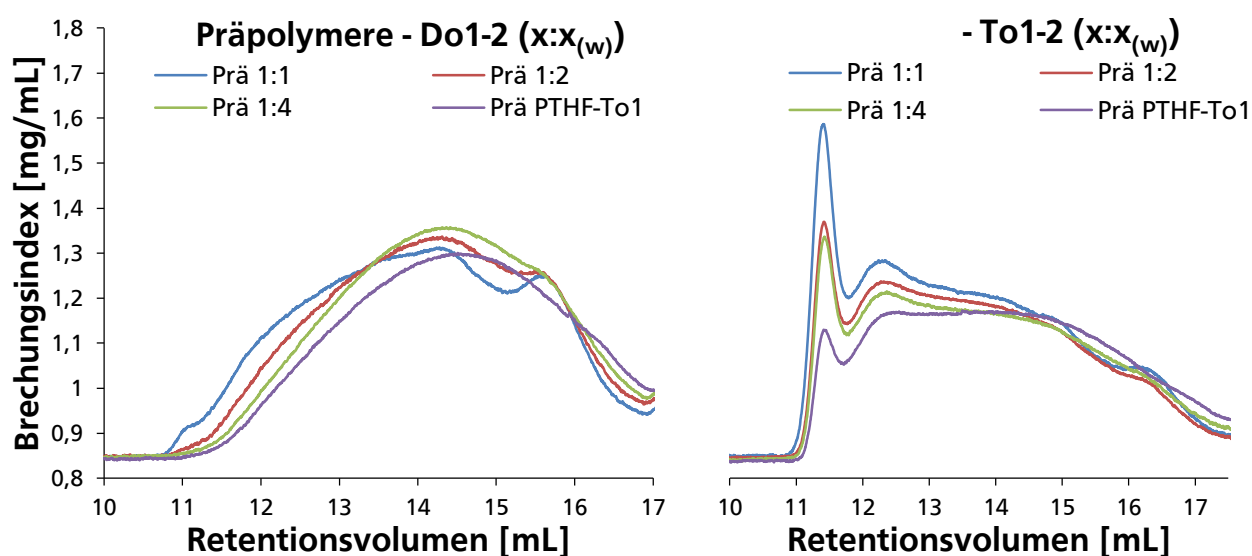


Abbildung 57: GPC's der Präpolymerisation von den Blockcopolymeren Do1-2 (links) und To1-2 (rechts) mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen. Die Signale des niedrigmolekularen Epoxidharzes 3 sind nicht dargestellt. Die Konzentration im Epoxidharz 3 ist 20 Gew.-%.

Tabelle 12: Wichtige Kenndaten der präpolymerisierten Blockcopolymere.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	EEW [g/eq]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	Löslichkeit im Epoxidharz (10 Gew.-%)
Do1-2 (1:1 _(w))	<0,5	236	79	+
(1:2 _(w))	<0,5	237	43	+
(1:4 _(w))	<0,5	239	27	++
PolyTHF-Do1	<0,5	241	20	++
To1-2 (1:1 _(w))	<0,5	240	480	+
(1:2 _(w))	<0,5	242	225	++
(1:4 _(w))	<0,5	243	140	++
PolyTHF-To1	<0,5	244	66	++

DSC und DMTA

Es sind nur geringe Abhängigkeiten der Härtungskinetik von den verwendeten HTPB-PolyTHF-Verhältnissen zu beobachten. Die Enthalpie der Aushärtungen liegt bei allen Formulierungen bei 470 ± 10 J/mg. Es ist daher davon auszugehen, dass die Vernetzungsdichten der Epoxidmatrix vergleichbar sind. Auch die Reaktivität wird durch die Variation der HTPB-2-Konzentrationen nicht signifikant verändert.

Anschließend wird die T_G ($\tan \delta$) der gehärteten Materialien mittels DMTA bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 für beide PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer dargestellt. Wie schon im Kapitel 4.3.1 (S. 56) diskutiert, nimmt die T_G mit niedrigeren PMDA-Konzentrationen ab. Die Steigerung der HTPB-Konzentration führt aufgrund der erhöhten inkompatiblen Segmente in beiden Blockcopolymeren erwartungsgemäß zu höheren T_G 's. Der Verlauf kann im Fall der Do1-2-Blockcopolymere besser nachvollzogen werden. Aufgrund der geringeren Kettenverlängerungen durch PMDA wird eine geringere Kompatibilisierung der Blockcopolymere realisiert und mehr PolyTHF-Blockpolymere sowie nicht gebundenes PolyTHF verbleiben. Da die Vernetzungsdichte der Epoxidmatrix unverändert bleibt, können die Weichmachereffekte dieser Polymere als Hauptgrund für die unterschiedlichen T_G 's ausgemacht werden. Je höher der HTPB-Anteil in den Blockcopolymeren gewählt wird, desto geringer wird die entsprechende Konzentration dieser Polymere. Allerdings beginnen ab einem Verhältnis von 1:1_(w) die HTPB-Segmente die Struktur der Blockcopolymere zu dominieren (Abbildung 55, S. 70) und der Einfluss der PMDA-Konzentration nimmt ab. Auch die Erhöhung der HTPB-Konzentration in den To1-2-Blockcopolymeren von 1:2_(w) auf 1:1_(w) geht aufgrund der dominierenden Wirkung der HTPB-Segmente mit einer nur gering veränderten T_G einher. Die modifizierten Epoxidharze mit den Do1-2-Blockcopolymeren hingegen erfahren einen massiven Abfall der T_G durch die HTPB-Konzentration von 1:1_(w) auf 1:2_(w), bei dem sich der stärkere Einfluss nicht gebundener PolyTHF-Moleküle bemerkbar macht.

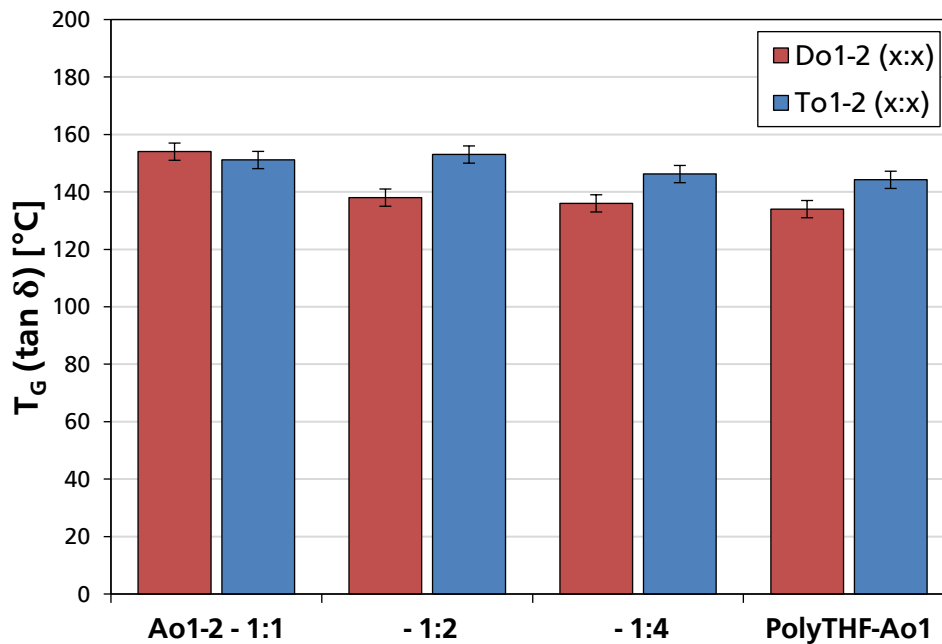


Abbildung 58: Verlauf der T_G ($\tan \delta$) von den modifizierten Epoxidharzen mit Veränderung der HTPB-2-Konzentration in den Blockcopolymeren Do1-2 ($x:x_{(w)}$) und To1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

K_{1C} und REM

Die Bruchzähigkeiten der 10 Gew.-% enthaltenen, mit DICY 7 und dem Beschleuniger 43 gehärteten Harzformulierung werden für die verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer bestimmt. Die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der HTPB-2-Konzentration wird weiterhin anhand von REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchflächen verifiziert. Es werden wieder zwei PMDA-Konzentrationen ausgewählt, die die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit in unimodalen (To1-2) und bimodalen (Do1-2) Partikeldurchmesser-Verteilungen (Kapitel 4.3.1, S. 56) ermöglichen. Die Ergebnisse der K_{1C}-Messungen sind in Abbildung 59 in Abhängigkeit der HTPB-2-Konzentration für die beiden Systeme dargestellt.

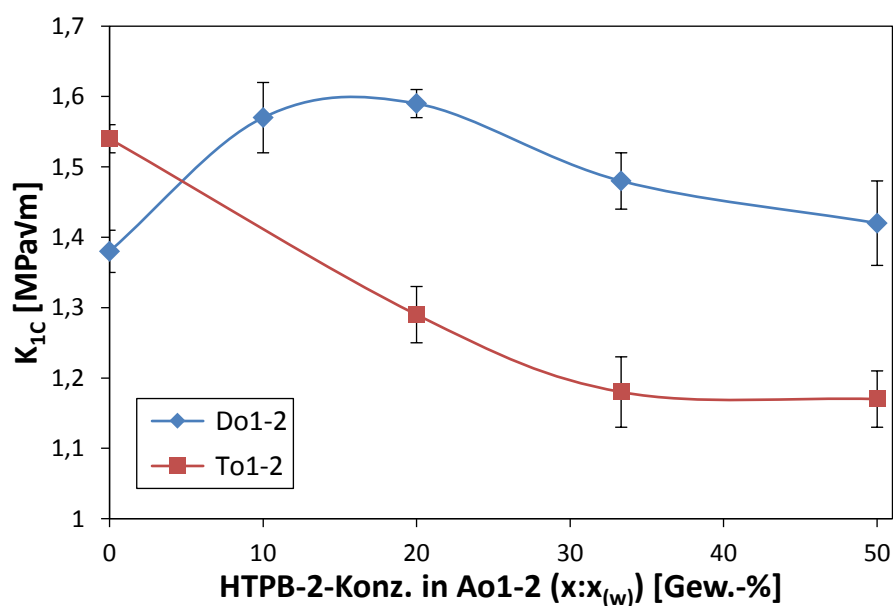


Abbildung 59: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der HTPB-2-Konzentration in den segmentierten Blockcopolymeren Do1-2 ($x:x_{(w)}$) und To1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt für alle Systeme 10 Gew.-%.

Die besseren Ergebnisse hinsichtlich der Bruchzähigkeit werden mit den geringeren PMDA-Konzentrationen (Do1-2) erreicht. Die Bruchzähigkeit mit den Do1-2-Blockcopolymeren verläuft durch ein Maximum, das bei einer Konzentration von 20 Gew.-% HTPB-2 (1:4_(w)) im Blockcopolymer und einem Wert von 1,59 MPa√m liegt. Im Vergleich zum Reinharz wird eine Steigerung um 192 % erreicht. Im Vergleich dazu steht der Verlauf der To1-2-Blockcopolymeren. Hier fällt die Bruchzähigkeit mit steigenden HTPB-2-Konzentrationen. Die Blockpolymere basierend auf PolyTHF-1000 ohne HTPB-2 führen zu besseren Bruchzähigkeiten.

In Abbildung 60 sind die REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus den K_{1C}-Prüfkörpern der Do1-2-Blockcopolymeren dargestellt. Zugehörige Partikeldurchmesser-Verteilungen sind in Abbildung 61 veranschaulicht. Das Bruchbild des modifizierten Epoxidharzes mit PolyTHF-Do1 ohne Zusatz von HTPB-2 lässt eine Bruchfläche mit Partikeldurchmessern im Bereich von 0,2 bis 1 μm und ausgeprägten Scherdeformationen der Matrix erkennen. Kavitationen sind in den Partikeln zu beobachten. Die Partikeldurchmesser befinden sich innerhalb des bevorzugten Bereichs für Kavitationen, wodurch die zu beobachteten Scherdeformationen hauptsächlich auf Kavitationen im Partikel zurückgeführt werden. Bei einem Verhältnis von 1:1_(w) sind die Partikel ebenfalls unimodal verteilt, jedoch handelt es sich um Partikel mit einem deutlich größeren Durchmesser von 3 bis 6 μm. Trotz der geringen PMDA-Konzentration ist dabei ein Verlust der ausgeprägten Bimodalität zu beobachten. Auch bei höherer Vergrößerung sind nur wenige kleine Partikel zu beobachten. Die dominierende Wirkung der HTPB-Segmente auf die Blockcopolymer-Struktur wird somit auch in den Bruchflächen verifiziert. Allgemein führen höhere HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer erwartungsgemäß zu größeren Partikeln, da die Kompatibilität zum Epoxidharz 3 verringert wird. Resultierende Scherdeformation der Epoxidmatrix erscheinen ebenfalls weniger ausgeprägt. Im Vergleich zum Verhältnis von 1:1_(w) sind bei den Verhältnissen von 1:2_(w) und 1:4_(w) kleine Partikel zwischen den großen Partikeln zu beobachten. Durch Variation der Konzentrationsverhältnisse zwischen HTPB-2 und PolyTHF-1000 wird somit ein Übergang von einem unimodalen System mit kleinen Partikeldurchmessern in bimodale Systeme beobachtet, der anschließend wieder zurück zu einem unimodalen System mit großen Partikeldurchmessern übergeht. Die bimodalen Systeme zeigen hierbei bessere Ergebnisse.

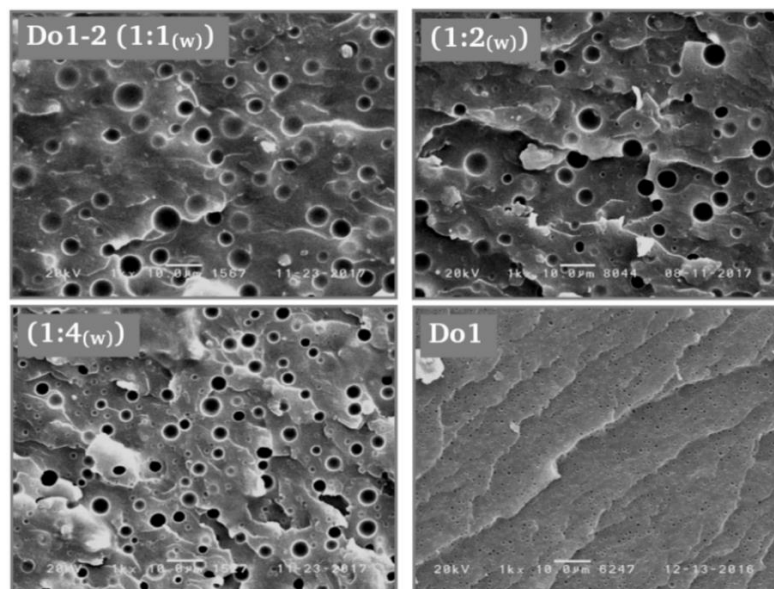


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchfläche der ausgehärteten Materialien und verschiedenen HTPB-2-Anteilen in Do1-2 (x:x_(w)) sowie dem Blockcopolymer Do1. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

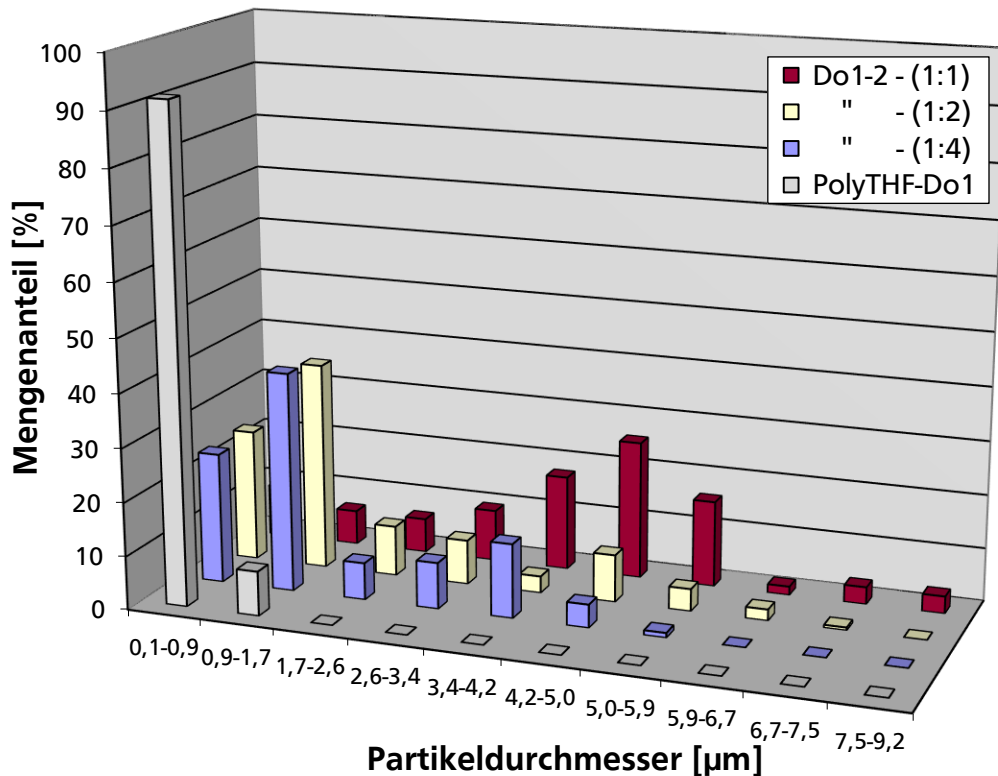


Abbildung 61: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchflächen mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer Do1-2 (x:x_w). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Im Kontrast dazu steht der Verlauf der Bruchzähigkeit von den To1-2-modifizierten Epoxidharzen. Es ist kein Maximum mit den verschiedenen HTPB-2-Anteilen im Blockcopolymer vorhanden. Die Bruchzähigkeit fällt kontinuierlich mit steigender HTPB-2-Konzentration (Abbildung 59, S. 73). Aus den REM-Aufnahmen der Bruchflächen in Abbildung 62 gehen unimodale Systeme für alle HTPB-2-Konzentrationen hervor, deren zugehörige Verteilung grafisch in Abbildung 63 veranschaulicht ist. Zu beobachten ist wieder ein erwartungsgemäßer Anstieg der durchschnittlichen Partikeldurchmesser mit höheren HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer. Höhere HTPB-2-Konzentrationen in den segmentierten Blockcopolymeren verschlechtern die Kompatibilität zum Epoxidharz 3 aufgrund der unpolaren Struktur. Niedrige durchschnittliche Partikeldurchmesser durch geringere HTPB-2-Konzentrationen erweisen sich bei den unimodalen Systemen in Hinsicht auf die Bruchzähigkeit als vorteilhaft. Die besten Bruchzähigkeiten werden bei der Verwendung des PolyTHF-To1-Blockpolymers und einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ca. 0,5 µm erreicht. Zusätzlich werden kovalente Bindungen zwischen den Partikeln und der Epoxidmatrix durch die höheren Ausgangs-SZ mit niedrigen HTPB-2-Konzentrationen verstärkt. Im Gegensatz zu den Do1-2-Blockcopolymeren führen hohe HTPB-2-Konzentrationen nicht zu einer verbesserten Bruchzähigkeit. Ohne den Vorteil einer zusätzlichen Ausbildung von bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen werden keine Steigerungen der Bruchzähigkeit durch die Zugabe von HTPB-2 realisiert.

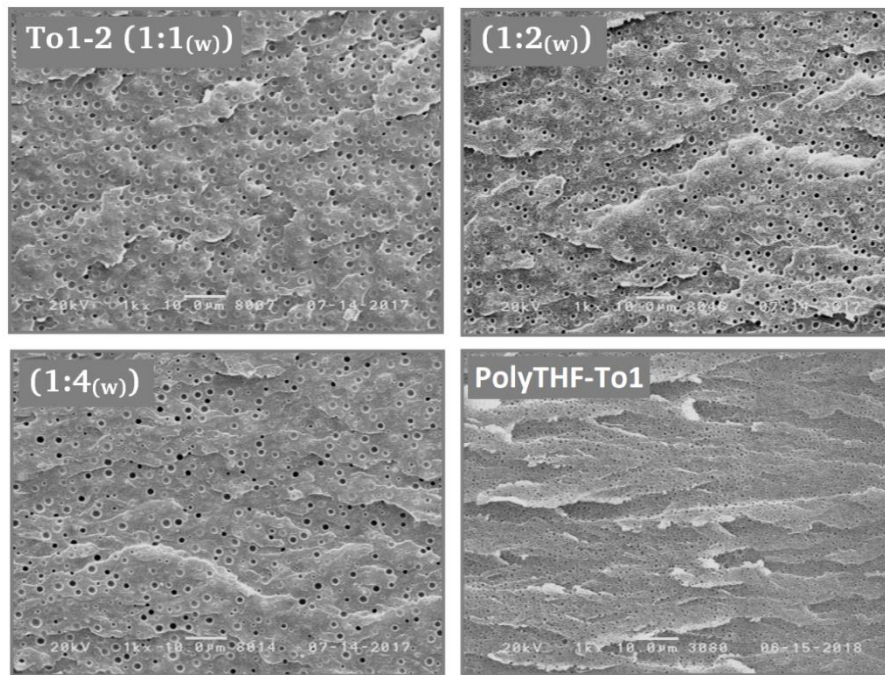


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von der K_{1C} -Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen in To1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Elastomerkonzentration beträgt 10 Gew.-%. Alle REM-Aufnahmen sind mit einer Vergrößerung von 1000x dargestellt.

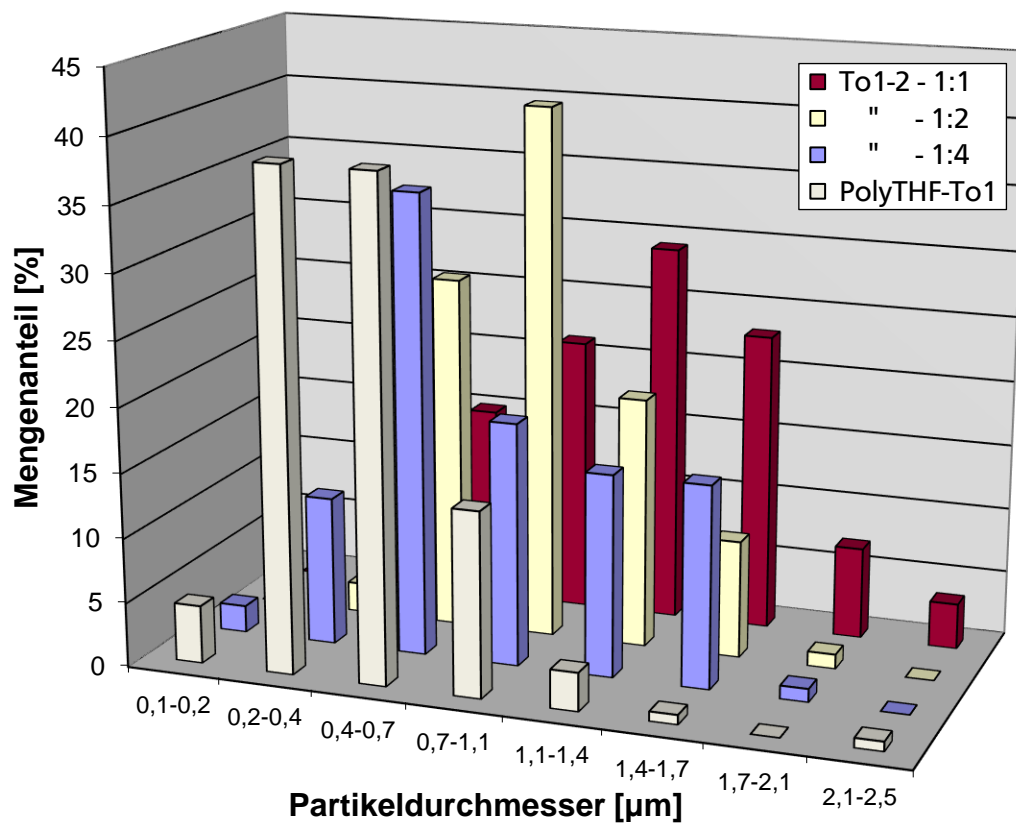


Abbildung 63: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen im Blockcopolymer To1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Zugscherfestigkeit und T-Schälkraft

Die Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände werden von den modifizierten Epoxidharzen mit den unimodalen Systemen von To1-2 ($x:x_{(w)}$) sowie bimodalen Systemen von Do1-2 ($x:x_{(w)}$) bestimmt. Die Ergebnisse mit den verschiedenen HTPB-2-Konzentrationen sind in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt. Wie im Kapitel 4.3.1 (S. 56) beschrieben, können bessere Klebeeigenschaften mit den hohen PMDA-Konzentrationen in den hybriden Klebstoffen erreicht werden. Auch bei veränderten HTPB-2-Konzentrationen ergeben sich die besten Klebeeigenschaften mit den zweifach verlängerten To1-2-Blockcopolymeren. Aufgrund der höheren Funktionalität und der kleineren Partikeldurchmesser im Durchschnitt fallen die Werte besser aus.

Ergebnisse der Schälwiderstände im Fall der Do1-2-Blockcopolymeren miteinander zu vergleichen und zu interpretieren fällt anhand der geringen Schälwiderstände und teilweise großen Fehlerbalken schwer. Zwar kann mit allen HTPB-2-Konzentrationen ein kohäsiver Bruch und somit ein verbesserter Schälwiderstand im Vergleich zum Reinharz bestimmt werden, effektive Schälwiderstände können jedoch mit den bimodalen Verteilungen der Do1-2-Blockcopolymeren nicht erreicht werden. Die Zugscherfestigkeiten hingegen erreichen sehr gute Werte, die durch ein Maximum bei 1:4_(w) verlaufen. Die Steigerung im Vergleich zum Reinharz beträgt hierbei 151 %. Trotz der kleineren und einheitlichen Partikeldurchmesser beim Homoblockpolymer Do1 kann bei der Zugscherfestigkeit durch die Zugabe von HTPB-2 eine Steigerung bewirkt werden. Die Steigerung kann auf die verbesserten Wechselwirkungen mit dem Substrat durch die erhöhten Konzentrationen der Doppelbindungen sowie die höheren kohäsiven Kräfte zurückgeführt werden. Vor allem der hohe Anteil an 1,2-Vinyl-Verbindungen im HTPB-2 ermöglicht eine starke Anhaftung.

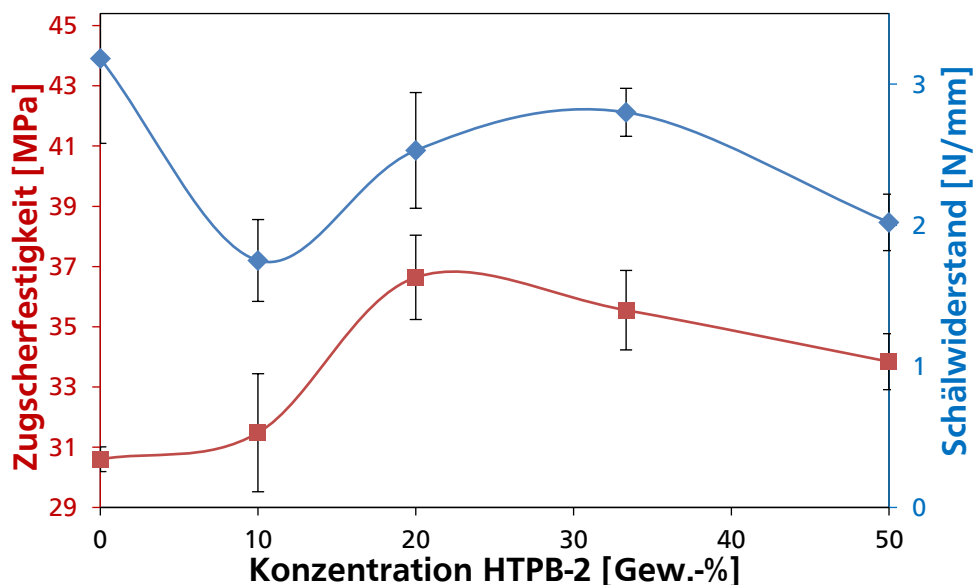


Abbildung 64: Verlauf der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands in Abhängigkeit von der HTPB-2-Konzentration im Blockcopolymer Do1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Im Fall der zweifach verlängerten Systeme To1-2 (1:2_(w)) können sowohl bei den Zugscherfestigkeiten als auch bei den Schälwiderständen gute Werte erreicht werden (Abbildung 65). Bei der HTPB-2-Konzentration kann für die beiden Klebeeigenschaften ein Maximum in der Leistungsfähigkeit beobachtet werden. Optimale Verhältnisse liegen bei 1:2_(w) im Fall der Zugscherfestigkeit und bei dem Schälwiderstand bei einem Verhältnis von 1:4_(w). Die Zugabe des HTPB-2's erhöht die durchschnittlichen

Partikeldurchmesser und hat eine Abnahme der kohäsiven Kräfte zur Folge (Abbildung 59). Trotz der negativen Einflüsse auf die Klebverbindungseigenschaften kann ein Anstieg festgestellt werden. Die Einführung des ungesättigten Polymers HTPB-2 bewirkt gleichzeitig einen Anstieg der adhäsiven Wechselwirkungen durch die vorhandenen 1,2-Vinyl-Doppelbindungen und kompensiert die negativen Einflüsse.

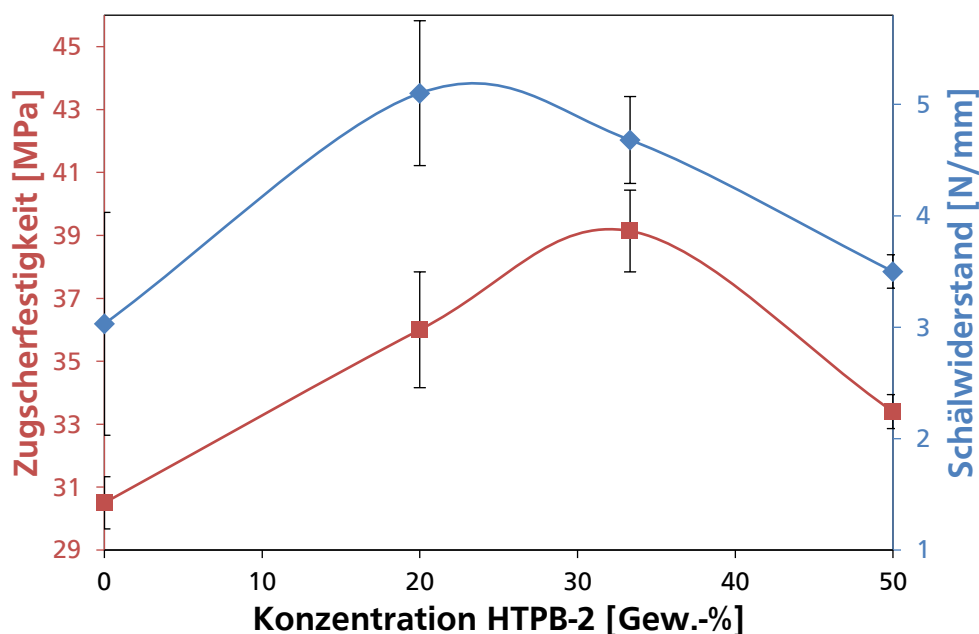


Abbildung 65: Verlauf der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands in Abhängigkeit von der HTPB-2-Konzentration im Blockcopolymer To1-2 ($x:x_{(w)}$). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

4.3.3. Einfluss der PolyTHF- M_n

Produkteigenschaften

Ein weiterer Einfluss der kettenverlängerten Blockcopolyester ist die Wahl der Ausgangs- M_n 's der Polyole. In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit verschiedener PolyTHF- M_n bei gleichbleibenden Massenverhältnissen zwischen HTPB-2 und dem jeweiligen PolyTHF veranschaulicht. Die Eigenschaften der verwendeten PolyTHF sind im Kapitel 4.2.1 (S. 42) genauer beschrieben. Steigende PolyTHF- M_n führen zu höheren Molekulargewichten der resultierenden Blockcopolymeren. Gleichermäßen ergeben sich höhere Blockcopolymer-Viskositäten. Zusätzlich verbessert sich die Kompatibilität zum HTPB-2, da die Polarität durch die verringerte Hydroxyl-Konzentration abnimmt. Niedrigere Hydroxyl-Konzentrationen bedeuten weiterhin geringere SZ der Blockcopolymeren, wodurch die Funktionsdichte und somit reaktive Gruppen herabgesetzt werden. Resultierend daraus werden Molekulargewichtszunahmen während der Präpolymerisation mit gleichbleibenden Massenverhältnissen (20 Gew.-% Blockcopolymer) geringer. Die Präpolymer-Viskositäten mit höheren PolyTHF- M_n können daher trotz höherer Viskositäten der Blockcopolymeren niedriger sein. Für die Untersuchungen werden drei Molekulargewichte vom PolyTHF verwendet: PolyTHF-650, PolyTHF-1000 und PolyTHF-2000. Einfache ($\text{Dox}_1\text{-2 (1:2}_{(w)})$) wie auch zweifache ($\text{Tox}_1\text{-2 (1:2}_{(w)})$) Kettenverlängerungen durch das PMDA 42 werden für die drei Molekulargewichte untersucht. Zur Veranschaulichung der Einflüsse ist wieder in Abbildung 66 eine vereinfachte Darstellung der resultierenden Blockcopolymeren dargestellt.

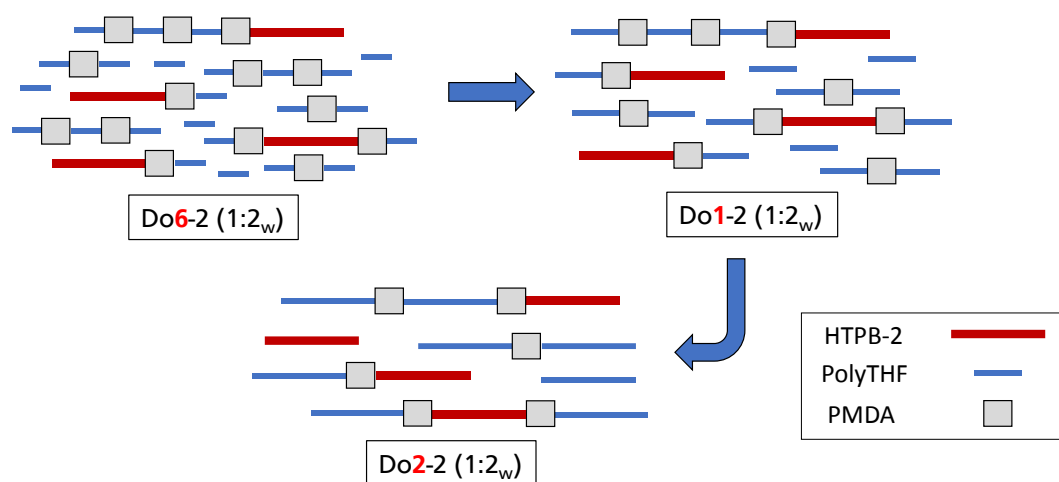


Abbildung 66: Vereinfachte Darstellung der Dox₁-2 (1:2_(w))-Blockcopolymeren mit den verschiedenen PolyTHF-M_n.

In Abbildung 67 sind die Chromatogramme der GPC mit den verschiedenen PolyTHF-M_n in den Dox₁-2 (1:2_(w))- und Tox₁-2 (1:2_(w))-Blockcopolymeren dargestellt. Weiterhin werden in Tabelle 13 die wichtigen Kenndaten zusammengefasst. Die Zunahme der Molekulargewichte sowie Abnahme der SZ durch die höheren PolyTHF-M_n werden hier aufgezeigt. Auch die schlechtere Kompatibilität zum HTPB-2 mit niedrigeren Molekularmassen ist anhand der steigenden Restkonzentration an freiem HTPB-2 und der resultierenden Trübung zu erkennen. Ferner sind bei der Verwendung von PolyTHF-650 stärkere Trübungen sowohl vor als auch nach der Blockcopolymerisation zu beobachten. Abnehmende HTPB-2-Segmente sind in den Blockcopolyester zu erwarten.

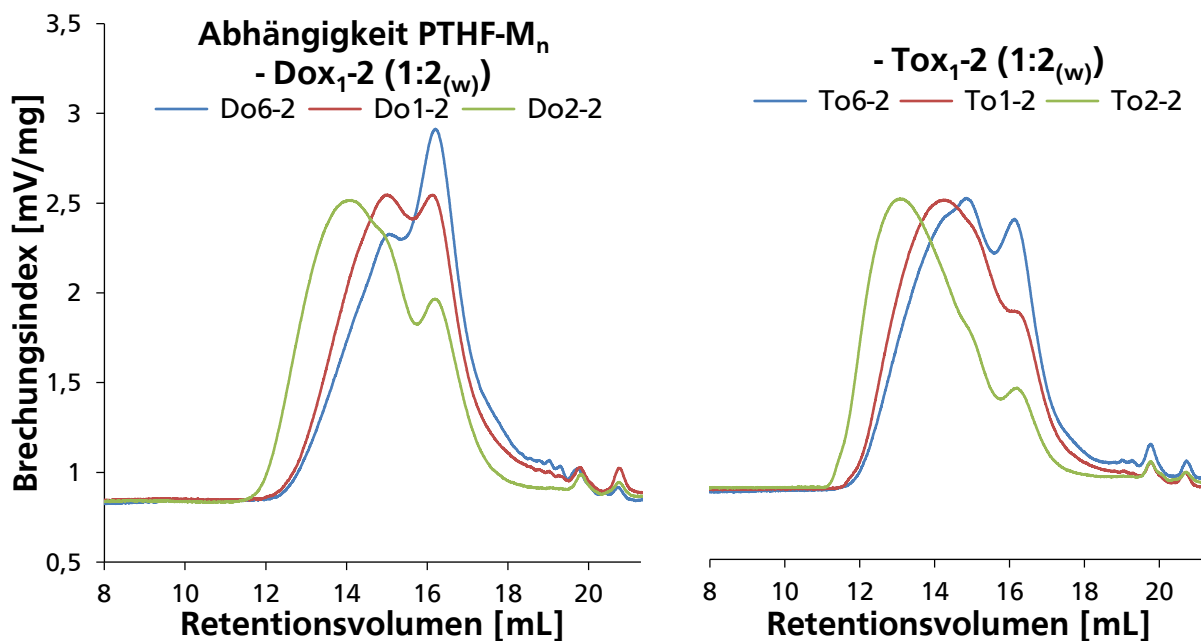


Abbildung 67: GPC's der Dox₁-2 (1:2_(w)) (links) und Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren (rechts) mit versch. PolyTHF-M_n.

Tabelle 13: Wichtige Kenndaten für die Blockcopolymeren mit den verschiedenen PolyTHF-M_n.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	M _n [g/mol]	freies HTPB-2 [Gew.-%]	Transparenz
Do6-2 (1:2 _(w))	62	71	2100	10	-
Do1-2 (1:2 _(w))	42	62	2600	5	++
Do2-2 (1:2 _(w))	27	110	4300	4	++
To6-2 (1:2 _(w))	74	540	2500	6	-
To1-2 (1:2 _(w))	56	680	3700	2	++
To2-2 (1:2 _(w))	35	890	5500	2	++

Die GPC's der präpolymerisierten Blockcopolyestern sind in Abbildung 68 dargestellt und deren wichtige Kenndaten in Tabelle 14 zusammengefasst. Aufgrund der höheren SZ mit niedrigeren PolyTHF-M_n werden zusätzliche Kettenverlängerungen durch das Epoxidharz **3** sowie Molekulargewichtszunahmen während der Präpolymerisation verstärkt. Die Reihenfolge der Viskositäten kehrt sich dadurch nach der Präpolymerisation um. Deutlich werden diese Beobachtungen vor allem an den sehr hohen Molekulargewichten und breiten Verteilungen vom To6-2 (1:2_(w))-Präpolymer. Zusätzlich äußert sich die höhere Restkonzentration an HTPB-2 in einer schlechteren Löslichkeit der Präpolymere im Epoxidharz **3**. Die Präpolymere mit PolyTHF-1000 und -2000 zeigen hingegen eine gute Löslichkeit im Epoxidharz **3**. Es werden vollständig transparente Präpolymere nach der Verdünnung auf 10 Gew.-% erhalten, wobei mit PolyTHF-2000 schon bei einer Konzentration von 20 Gew.-% eine ausgeprägtere Transparenz (+) zu beobachten ist.

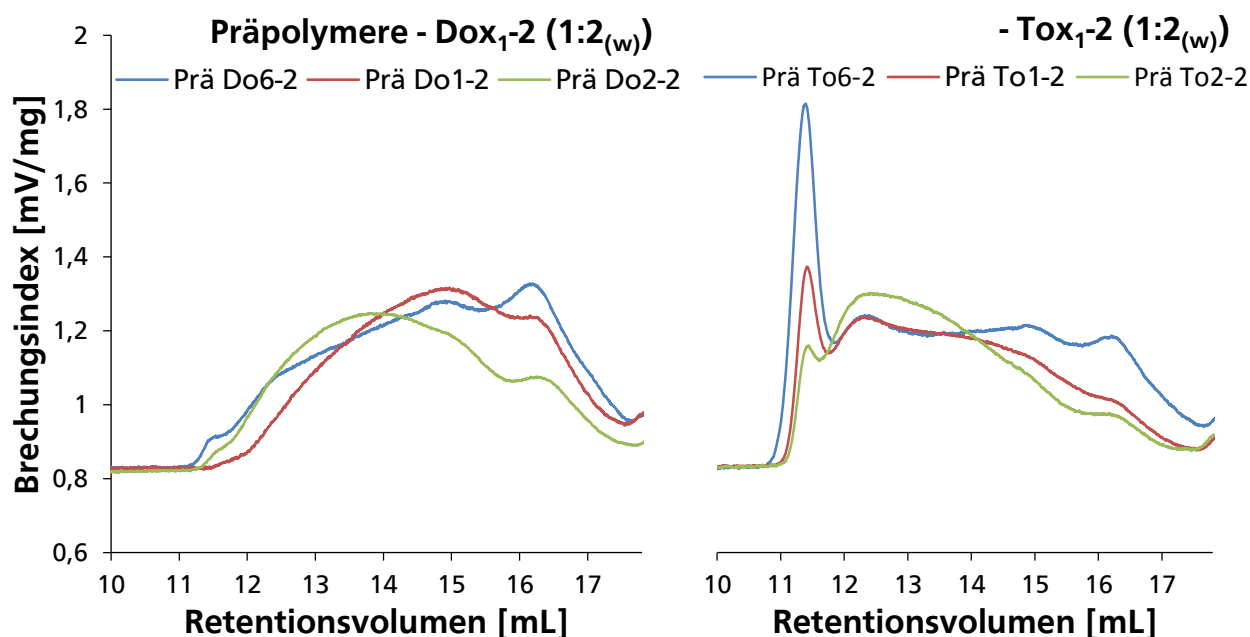


Abbildung 68: GPC's der Präpolymerisation von den Dox₁-2 (1:2_(w)) (links) und Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren (rechts) mit den verschiedenen PolyTHF-M_n. Die Signale des niedrigmolekularen Epoxidharzes **3** sind nicht dargestellt.

Tabelle 14: Wichtige Kennwerte für die präpolymerisierten Blockcopolymere.

Polymer	SZ [mg KOH/g]	EEW [g/eq]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	Löslichkeit im Epoxidharz (10 Gew.-%)
Do6-2 (1:2 _(w))	<0,5	242	55	-
Do1-2 (1:2 _(w))	<0,5	237	50	+
Do2-2 (1:2 _(w))	<0,5	233	40	++
To6-2 (1:2 _(w))	<0,5	246	541	-
To1-2 (1:2 _(w))	<0,5	242	225	++
To2-2 (1:2 _(w))	<0,5	237	135	++

DSC und DMTA

Die präpolymerisierten Blockcopolymere werden auf 10 Gew.-% verdünnt und mit 6 phr DICY 7 und 2 phr Harnstoffderivat **43** ausgehärtet. Zur Untersuchung des Härtungsprozesses werden DSC-Messungen durchgeführt. Sowohl bei den Dox₁-2- als auch bei den Tox₁-2-Blockcopolymeren nimmt die Enthalpie der Aushärtungen mit höheren PolyTHF-M_n zu. Exemplarisch steigt die Enthalpie bei den Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren aufsteigend mit dem PolyTHF-M_n von 470 J/g auf 500 J/g bzw. 510 J/g an. Die Verwendung von höheren PolyTHF-M_n lassen daher auf eine stärkere Vernetzungsdichte der Epoxidmatrix schließen. Grund hierfür sind unter anderem die stärker ausgeprägten Verdünnungen bzw. resultierend daraus niedrigeren EEW's nach der Präpolymerisation (Tabelle 14). Auch die Reaktionsgeschwindigkeiten werden aufgrund dessen im Vergleich zum Reinharz langsamer ($T_{\text{max}} = 151^\circ\text{C}$). Untereinander sind nur minimale Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit den verschiedenen PolyTHF-M_n zu erkennen. Die DSC-Analysen der Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymere sind als Beispiel in Abbildung 69 dargestellt.

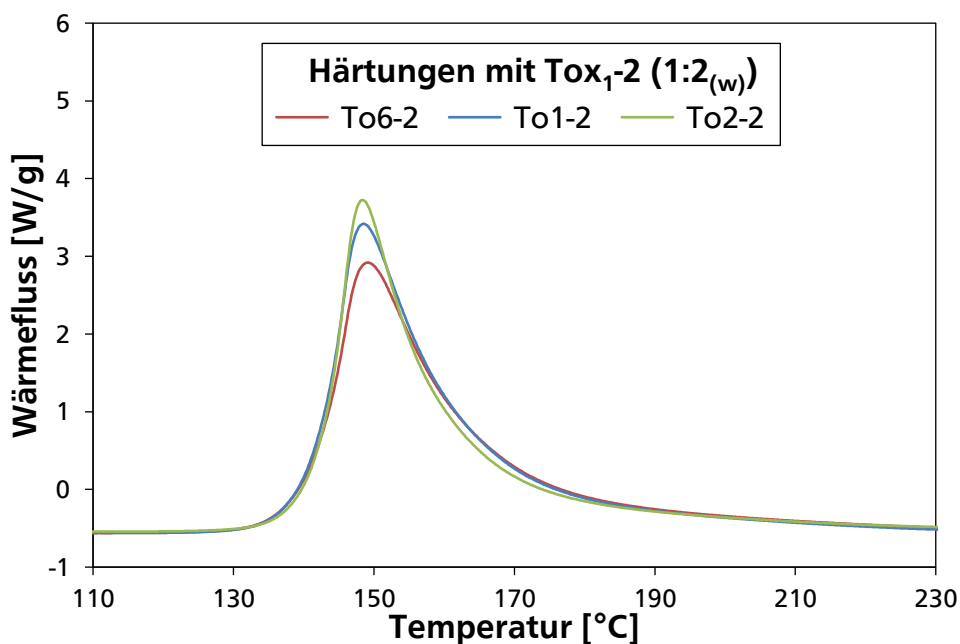


Abbildung 69: DSC-Messungen der Aushärtung von den präpolymerisierten, auf 10 Gew.-% mit dem Epoxidharz **3** verdünnten Blockcopolymeren Tox₁-2 (1:2_(w)) mit den verschiedenen PolyTHF-M_n sowie 6 phr DICY **7** und 2 phr Harnstoffderivat **43**.

Die T_G ($\tan \delta$)'s werden mittels DMTA bestimmt. Folgende T_G 's beziehen sich daher immer auf die T_G ($\tan \delta$). Es wird erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit der T_G von dem verwendeten PolyTHF- M_n im Blockcopolymer bestimmt, die sowohl mit den Dox₁-2 (1:2_(w))- als auch mit den Tox₁-2 (1:2_(w))-Blockcopolymeren festgestellt werden (Abbildung 70). In beiden Fällen steigt die T_G der modifizierten Epoxidharze mit erhöhten PolyTHF- M_n drastisch an. Die Verwendung von PolyTHF-2000 im Blockcopolymer To2-2 (1:2_(w)) senkt die T_G auf 161 °C, das lediglich einer Differenz von 11 °C im Vergleich zum Reinharz entspricht. Bei der Verwendung von PolyTHF-650 im Blockcopolymer To6-2 (1:2_(w)) hingegen fällt der T_G deutlich stärker um 28 °C auf 143 °C ab.

Der starke Einfluss auf die T_G mit niedrigeren PolyTHF- M_n wird auf eine geringere Vernetzungsdichte der Epoxidmatrix sowie erhöhte Weichmachereffekte zurückgeführt. Bei hohen Kettenverlängerungen wird das verwendete PolyTHF genauso wie das HTPB-2 nicht vollständig an das PMDA **42** addiert und freies PolyTHF sowie HTPB-2 sind weiterhin in geringen Konzentrationen vorhanden. Je niedriger die Molekularmasse des PolyTHF's gewählt wird, desto besser wird die Kompatibilität der Moleküle zum Epoxidharz **3** und desto intensiver werden die Weichmachereffekte (Abbildung 32, S. 47). Außerdem wird beim PolyTHF-650 eine geringere Addition von HTPB-2 an das PMDA **42** beobachtet. Daher sind mehr Blockpolymere ohne HTPB-2 vorhanden, die die Weichmachereffekte zusätzlich erhöhen. Die Ergebnisse stehen daher im Einklang mit den ermittelten Reaktionsenthalpien und Vernetzungsdichten aus den DSC-Messungen, die lediglich durch Weichmachereffekte verstärkt werden. Die ansteigende T_G durch die erhöhte PMDA-Konzentration von Dox₁-2 (1:2_(w)) auf Tox₁-2 (1:2_(w)) wird bei allen verwendeten PolyTHF beobachtet. Die Argumentation mit PolyTHF-1000 aus dem Kapitel 4.3.1 (S. 56) kann hier auf die beiden anderen PolyTHF- M_n übertragen werden.

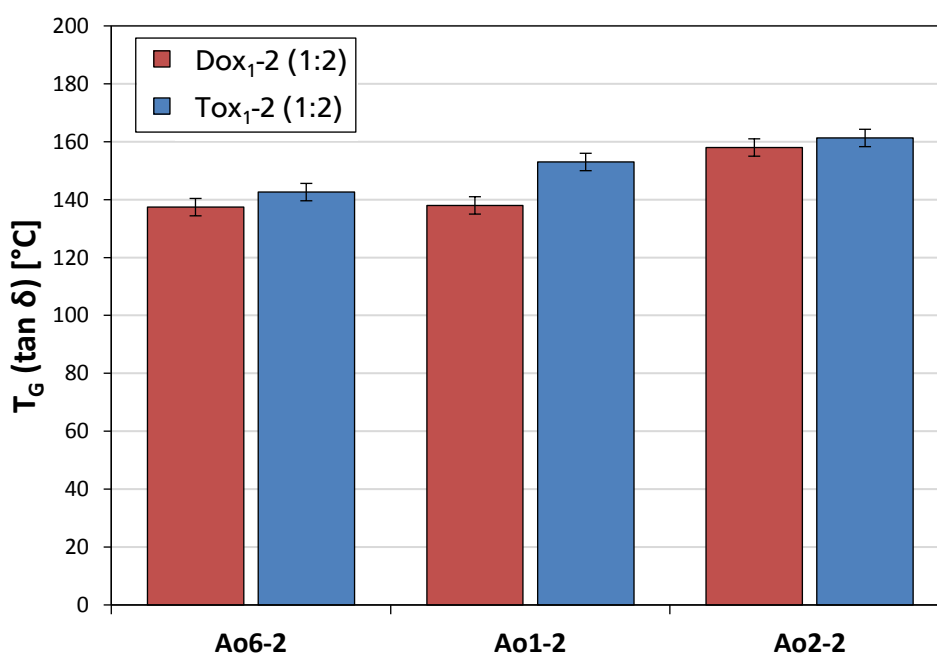


Abbildung 70: Verlauf der T_G ($\tan \delta$) von den modifizierten Epoxidharzen mit Veränderung des PolyTHF- M_n 's in dem Blockcopolymer Dox₁-2 (1:2_(w)) und Tox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

K_{1c} und REM

Anschließend werden die Bruchzähigkeiten von den ausgehärteten Materialien und den verschiedenen PolyTHF-M_n in den Blockcopolymeren Dox₁-2 (1:2_(w)) und Tox₁-2 (1:2_(w)) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 vergleichend dargestellt.

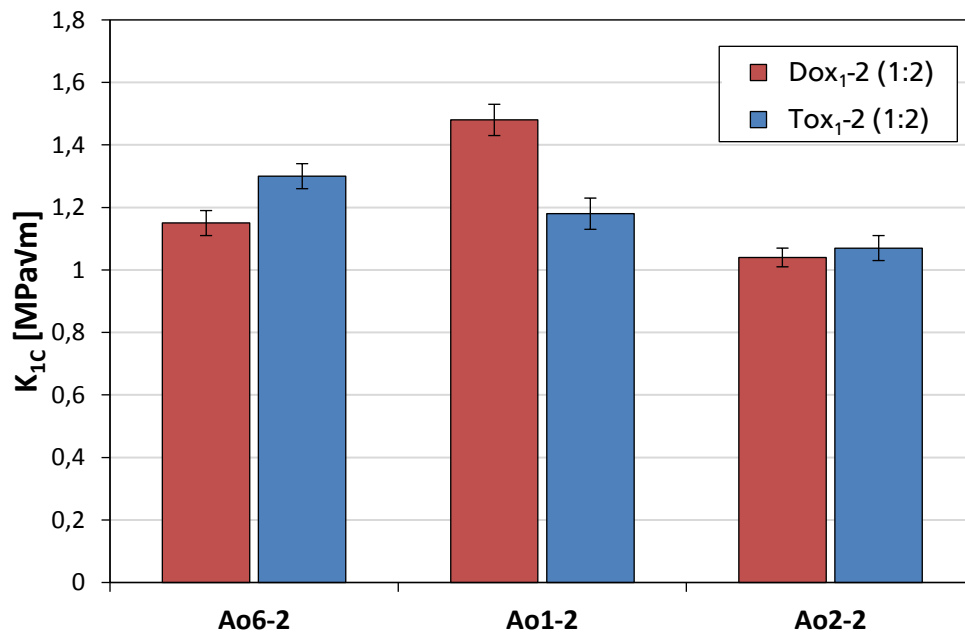


Abbildung 71: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von dem PolyTHF-M_n in den Blockcopolymeren Dox₁-2 (1:2_(w)) und Tox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

In den Tox₁-2-Blockcopolymeren werden stetig steigende Bruchzähigkeiten mit abnehmendem PolyTHF-M_n festgestellt. Das Blockcopolymer To6-2 (1:2_(w)) erreicht hierbei einen Wert von 1,30 MPa√m. Im Vergleich zum Reinharz beträgt diese Steigerung 157 %. Im Kontrast dazu wird bei den Dox₁-2-Blockcopolymeren ein Maximum bei der Verwendung von PolyTHF-1000 verifiziert. Mit dem Blockcopolymer Do1-2 (1:2_(w)) wird eine Steigerung um 178 % im Vergleich zum Reinharz auf 1,48 MPa√m erreicht. Die Materialien unter Verwendung von Do6-2 (1:2_(w)) und Do2-2 (1:2_(w)) weisen keine vergleichbare Bruchzähigkeit auf und liegen deutlich unter der Bruchzähigkeit mit den Blockcopolymeren basierend auf PolyTHF-1000.

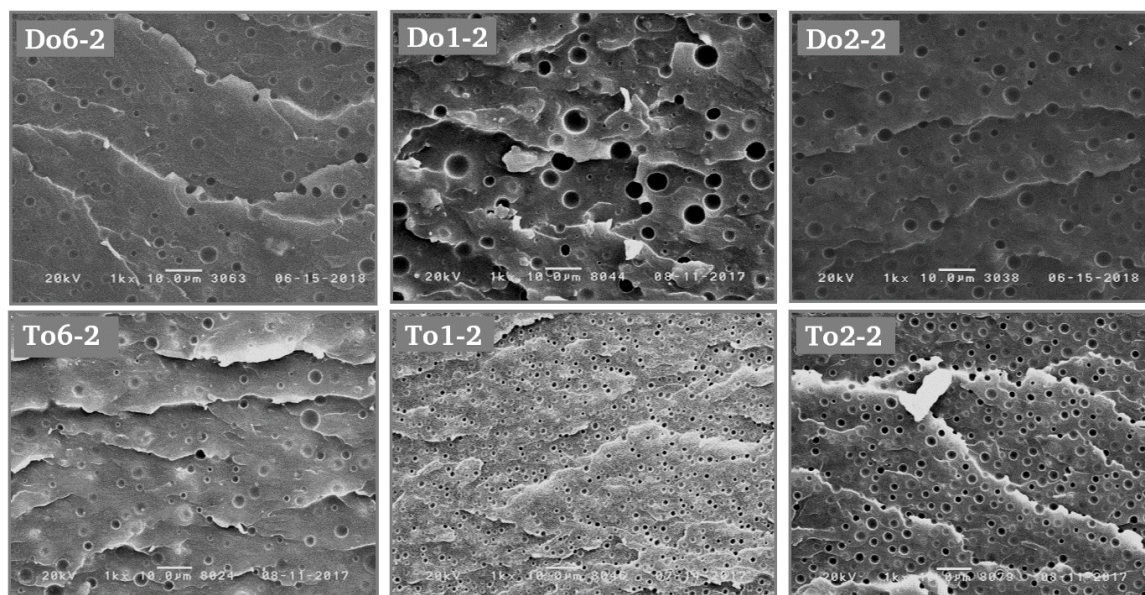


Abbildung 72: REM-Aufnahmen von der K_{1C} -Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen PolyTHF- M_n von Dox1-2 (1:2_(w)) und Tox1-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%. Alle Bilder sind mit einer Vergrößerung von 1000x dargestellt.

Für eine genauere Untersuchung werden REM-Bilder von den Bruchflächen der K_{1C} -Prüfkörper aufgenommen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 72 dargestellt, die interessante Unterschiede in den Morphologien der modifizierten Epoxidharze aufzeigen. Zusätzlich sind die zugehörigen Partikeldurchmesser-Verteilungen in Abbildung 73 und Abbildung 74 veranschaulicht. Zuerst werden die modifizierten Epoxidharze mit den Blockcopolymeren aus PolyTHF-1000 (Ao1-2) und PolyTHF-2000 (Ao2-2) betrachtet, da bei der Synthese dieser Blockcopolymeren eine ausreichende Kompatibilität zwischen den Polyolen vorliegt und die Ergebnisse leichter miteinander verglichen werden können. Der durchschnittliche Durchmesser der Blockcopolymer-Partikel unter Verwendung von PolyTHF-1000 und PolyTHF-2000 nimmt mit höheren PolyTHF- M_n erwartungsgemäß zu. In den unimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen mit Tox1-2 (1:2_(w)) werden daher verbesserte Bruchzähigkeiten erreicht, da die kleineren Partikel für Kavitationen bevorzugt sind. Mit den Dox1-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren werden bessere Bruchzähigkeiten mit Dox1-2 (1:2_(w)) beobachtet, deren Differenz im Vergleich jedoch deutlich größer ausfällt. Bei der Betrachtung der Bruchfläche und deren Partikeldurchmesser-Verteilungen (Abbildung 73) fällt auf, dass bei Verwendung von PolyTHF-2000 keine bimodalen Verteilungen in den Materialien resultieren. Die Erhöhung des PolyTHF- M_n 's lässt gleichzeitig die resultierenden Durchmesser der kleineren Partikel ansteigen, die im Bruchbild von Dox1-2 (1:2_(w)) auf die kompatibleren PolyTHF-basierten Moleküle zurückzuführen sind. Die Bimodalität der Partikel geht daher verloren und eine unimodale Verteilung wird erhalten. Diese Beobachtungen lassen Rückschlüsse auf synergistische Effekte zwischen der Kombination von kleineren und größeren Partikeln aufgrund der deutlich stärker ausgeprägten Steigerung der Bruchzähigkeit zu. Im Vergleich beträgt die Steigerung $+0,44 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ von $1,04$ auf $1,48 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, der höchsten Bruchzähigkeit aus diesem Abschnitt.

Der Zusammenhang der sich ausbildenden Morphologie unter Verwendung der Ao6-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren mit PolyTHF-650 wird komplexer. Trotz des niedrigeren PolyTHF- M_n 's fallen die durchschnittlichen Partikeldurchmesser mit beiden PMDA-Konzentrationen tendenziell größer als bei den Blockcopolymeren Ao1-2 (1:2_(w)) mit PolyTHF-1000 aus. Grund hierfür ist die geringere Addition

von HTPB-2 aufgrund der schlechteren Kompatibilität zwischen PolyTHF-650 und HTPB-2 während der Blockcopolymerisation. Weniger addiertes HTPB-2 bedeutet mehr freies HTPB im System, das für die größeren Partikeldurchmesser verantwortlich ist. Auch eine intensivere Migration während der Aushärtung wird dadurch beobachtet. Außerdem folgen aus der geringeren Addition von HTPB-2 mehr niedermolekularen PolyTHF-basierte Strukturen mit guter Kompatibilität und Reaktivität zum Epoxidharz 3, die Weichmachereffekte verstärken. Im Vergleich zu den Blockcopolymeren mit höheren PolyTHF- M_n wird deshalb ein deutlicher Abfall der Partikel-Volumenkonzentration in der Epoxidmatrix beobachtet. Die zunehmenden Weichmachereffekte können somit auch anhand der Morphologie veranschaulicht werden. Je höher die PMDA-Konzentration gewählt wird, desto mehr HTPB-2 wird an die niedermolekularen PolyTHF-Strukturen gebunden. Zum einen nimmt dadurch die Volumenkonzentration der Partikel zu, zum anderen werden mehr HTPB-2-Polyole kompatibelisiert. Kleinere Partikeldurchmesser werden verstärkt ausgebildet. Die Partikeldurchmesser-Verteilung der modifizierten Epoxidharze mit To6-2 (1:2_(w)) verändert sich daher zu einer breiteren Verteilung, die einen bimodalen Charakter aufweist. Auch aus diesen Beobachtungen lassen sich interessante Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gewinnen, die anhand der resultierenden Bruchzähigkeiten wieder auf synergistische Effekte zwischen den kleineren und größeren Partikeldurchmessern rückschließen lassen. Zwar wird unter Verwendung von PolyTHF-650 keine vergleichbare Bruchzähigkeit zu Do1-2 (1:2_(w)) erreicht, jedoch kehrt sich im Fall der Ao6-2 (1:2_(w)) Blockcopolymere die Abhängigkeit der PMDA-Konzentration um. Höhere PMDA-Konzentrationen mit den bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen zeigen signifikant gesteigerte Bruchzähigkeiten im Vergleich zu den geringeren PMDA-Konzentrationen.

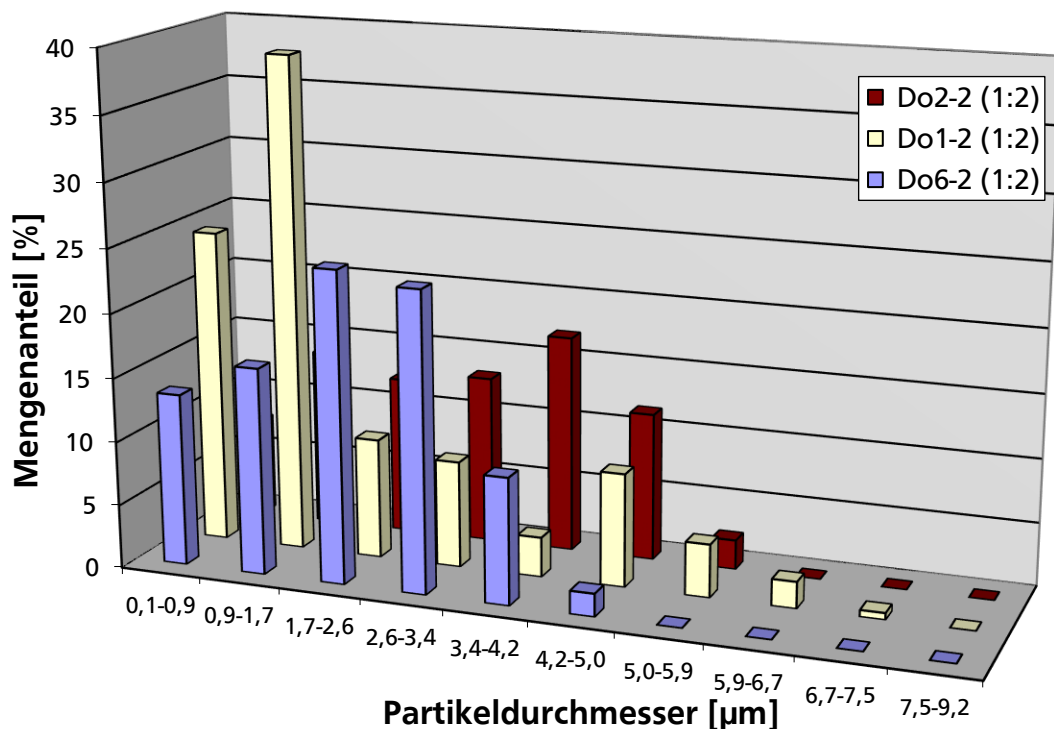


Abbildung 73: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchfläche mit verschiedenen PolyTHF- M_n in Dox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

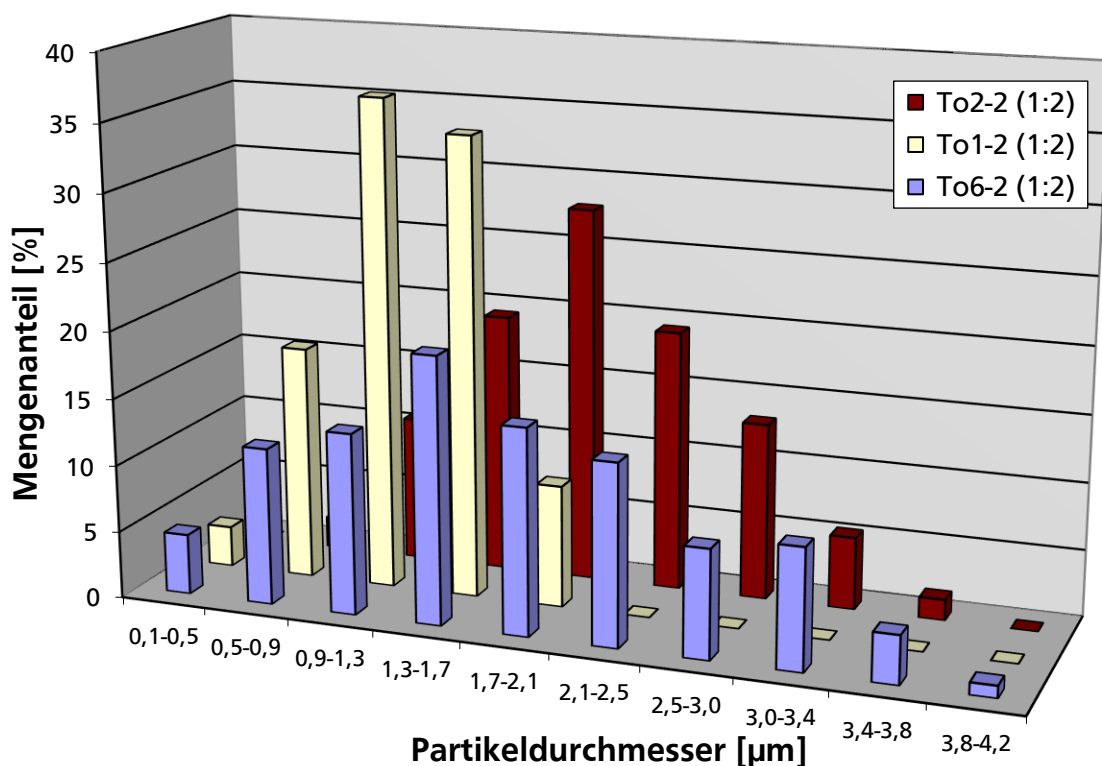


Abbildung 74: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchfläche mit verschiedenen PolyTHF-M_n in Tox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Zugscherfestigkeit und T-Schälkraft

Auch bei den unterschiedlichen PolyTHF-M_n weisen die Dox₁-2-Systeme mit den bimodalen Verteilungen schlechtere Klebeeigenschaften auf. In beiden Fällen ist ein Maximum bei dem PolyTHF-M_n von 1000 g/mol zu beobachten. In Abbildung 75 sind die Zugscherfestigkeiten und T-Schälwiderstände für die Dox₁-2-Blockcopolymeren dargestellt. Interessant ist der starke Abfall durch die Verwendung von PolyTHF-2000. Vor allem die Schälwiderstände fallen sehr stark ab. Die höheren PolyTHF-M_n resultieren in größeren Partikeldurchmessern kombiniert mit niedrigeren Funktionsdichten, durch die die adhäsiven Kräfte verringert werden. Zusätzlich sind kohäsive Kräfte geringer, wodurch der starke Abfall erklärt werden kann. Die breiten Partikeldurchmesser-Verteilungen der Partikel unter Verwendung von PolyTHF-650 wirken sich negativ auf die Klebverbindungen aus, da größere Partikel resultieren sowie hohe Weichmachereffekte zu beobachten sind. Zusätzlich ist die geringere Addition von HTPB-2 an das PMDA 42 und die daraus resultierende hohe Konzentration an unmodifizierten HTPB-2 für die Klebverbindung problematisch. Eine Verbesserung der Klebeeigenschaften kann durch die Veränderung der PolyTHF-M_n im Vergleich zum PolyTHF-1000 nicht erzielt werden.

Ähnliche Ergebnisse können bei den zweifach verlängerten Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren (Abbildung 76) beobachtet werden. Auch hier kann ein Maximum bei To1-2 (1:2_(w)) eingesehen werden. Im Vergleich zu den Dox₁-2-Blockcopolymeren ist das Maximum beim T-Schälwiderstand stärker ausgeprägt. Grund hierfür ist die unimodale Partikeldurchmesser-Verteilung bei der Verwendung von To1-2 (1:2_(w)). Die kleineren Durchmesser und homogenen Verteilungen machen sich vor allem beim T-Schälwiderstand bemerkbar. Zusätzlich können diese mit hohen Funktionsdichten durch die hohen PMDA-Konzentrationen kombiniert werden. Die exzellenten Klebeeigenschaften mit den To1-2 (1:2_(w))-modifizierten Epoxidharzen können durch die Veränderung des PolyTHF-M_n nicht weiter verbessert werden.

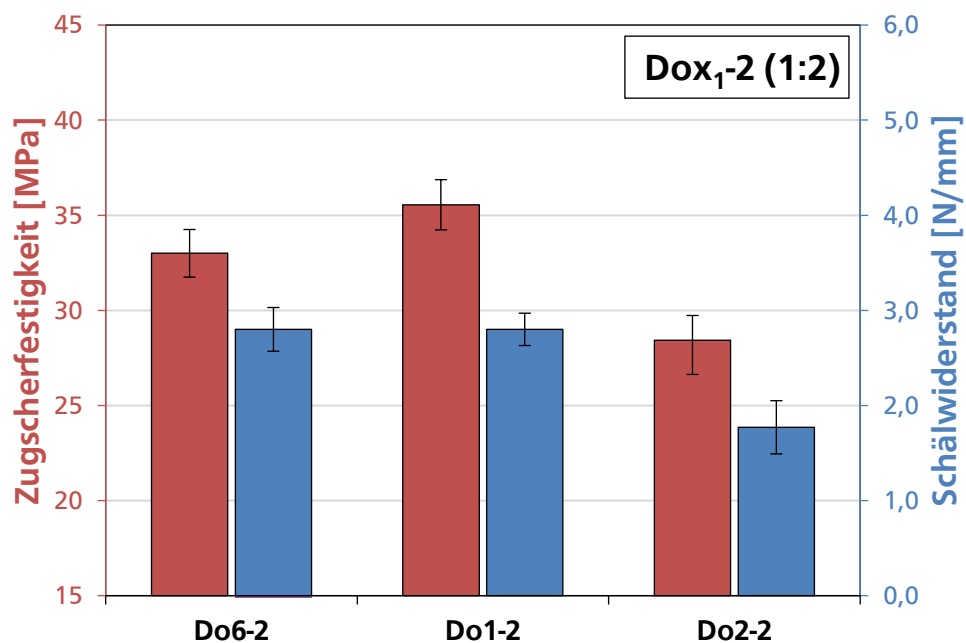


Abbildung 75: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands von dem PolyTHF-M_n in den Blockcopolymeren Dox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

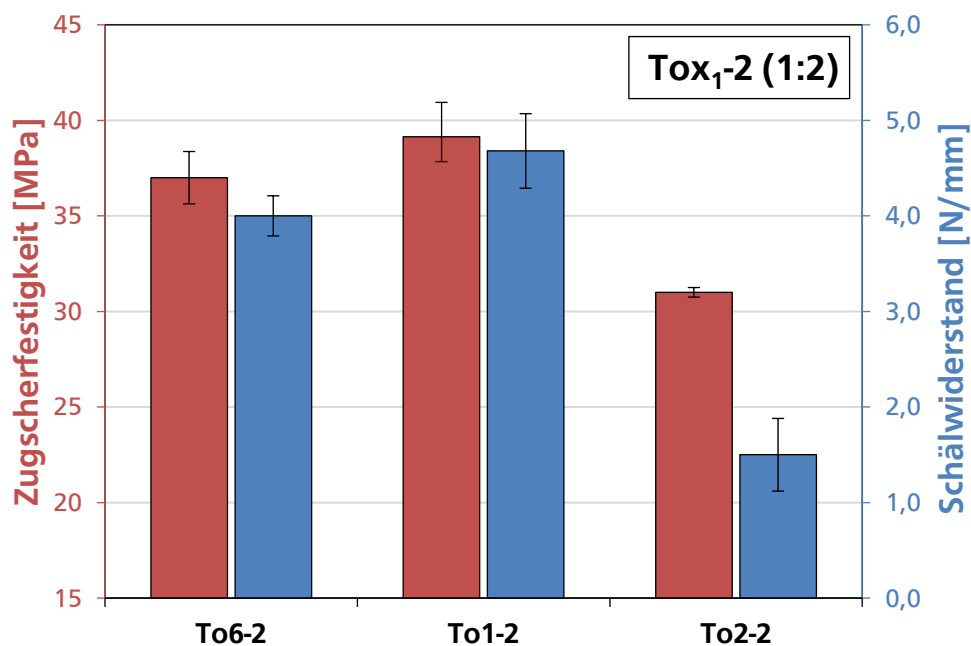


Abbildung 76: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands von dem PolyTHF-M_n in den Blockcopolymeren Tox₁-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

4.3.4. Einfluss der Struktur und des Molekulargewichts der HTPB

Produkteigenschaften

Ebenso wie das PolyTHF- M_n spielt auch das HTPB- M_n eine entscheidende Rolle für die Anwendung der Blockcopolymeren. Die Eigenschaften der drei verwendeten HTPB sind im Kapitel 4.2.1 (S. 42) genauer beschrieben. Der Einfluss der HTPB- M_n soll durch den direkten Vergleich der Hydroxyl-terminierten HTPB-2 und -3 ermittelt werden. Die chemische Struktur der HTPB beeinflusst ebenfalls die Eigenschaften der resultierenden Materialien, dieser Einfluss soll durch den Vergleich mit HTPB-1 untersucht werden. Die Blockcopolymeren mit den drei HTPB werden in den einfach und zweifach mit PMDA **42** verlängerten Systemen Do1- x_2 (1:2_w) und To1- x_2 (1:2_w) miteinander verglichen. Die Auswirkungen der verwendeten HTPB's auf die Struktur sind in Abbildung 77 veranschaulicht.

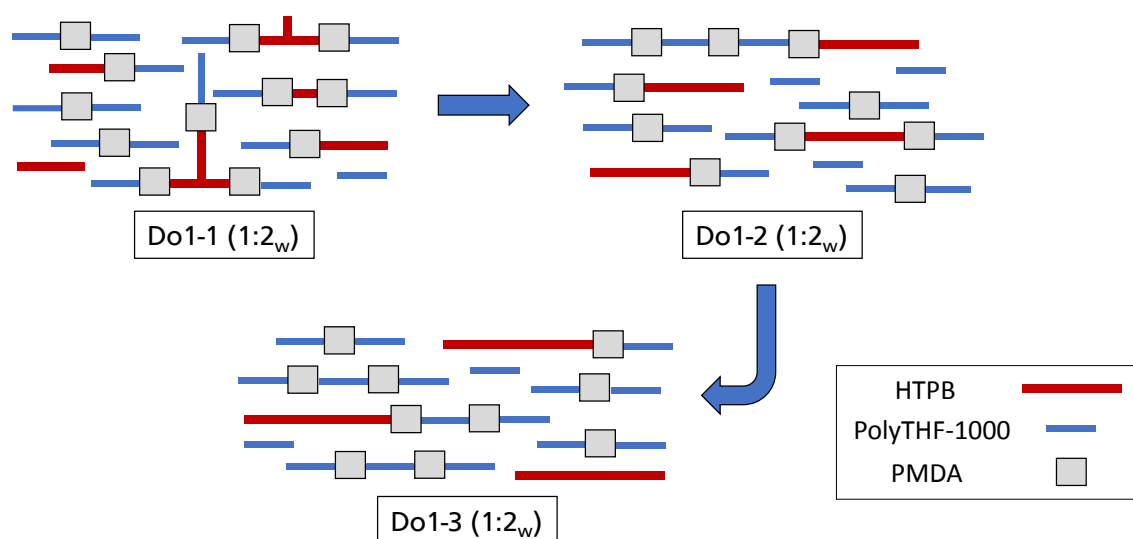


Abbildung 77: Vereinfachte Darstellung der Do1- x_2 (1:2_w)-Blockcopolymeren mit den verschiedenen HTPB's.

Die GPC's der jeweiligen Blockcopolymeren sind in Abbildung 78 dargestellt und wichtige Kenndaten in Tabelle 15 zusammengefasst. Der Vergleich der Blockcopolymeren zwischen den anionisch hergestellten HTPB-2 und -3 zeigt eine geringere Addition des HTPB-3 an das PMDA **42**, die auf eine schlechtere Verträglichkeit des höhermolekularen HTPB-3 mit dem PolyTHF-1000 zurückzuführen ist. Das HTPB-3 löst sich bei RT nicht im PolyTHF-1000. Erst ab Temperaturen über 40 °C beginnt sich das HTPB-3 im PolyTHF-1000 vollständig zu lösen. Die schlechtere Löslichkeit des HTPB-3's kann auch auf die entstehenden Blockcopolymeren übertragen werden. Nach beendeter Blockcopolymerisation mit PMDA **42** ist in den segmentierten Blockcopolyestern mit HTPB-3 eine milchige Trübung zu erkennen, die sowohl bei RT als auch bei höheren Temperaturen vorhanden ist. Die hohe Molekularmasse vom HTPB-3 führt aufgrund der unpolaren Struktur zu einer zu großen Differenz der Kompatibilität gegenüber dem PolyTHF-1000. Es werden weniger HTPB-3-Segmente in die Blockcopolymeren eingebaut und daraus resultierend in der GPC höhere Restkonzentrationen an freiem HTPB-3 festgestellt (Abbildung 78). Die Inhomogenitäten werden daher vor allem durch die hohe Restkonzentration an HTPB-3 verursacht, dessen Löslichkeit eingeschränkt ist.

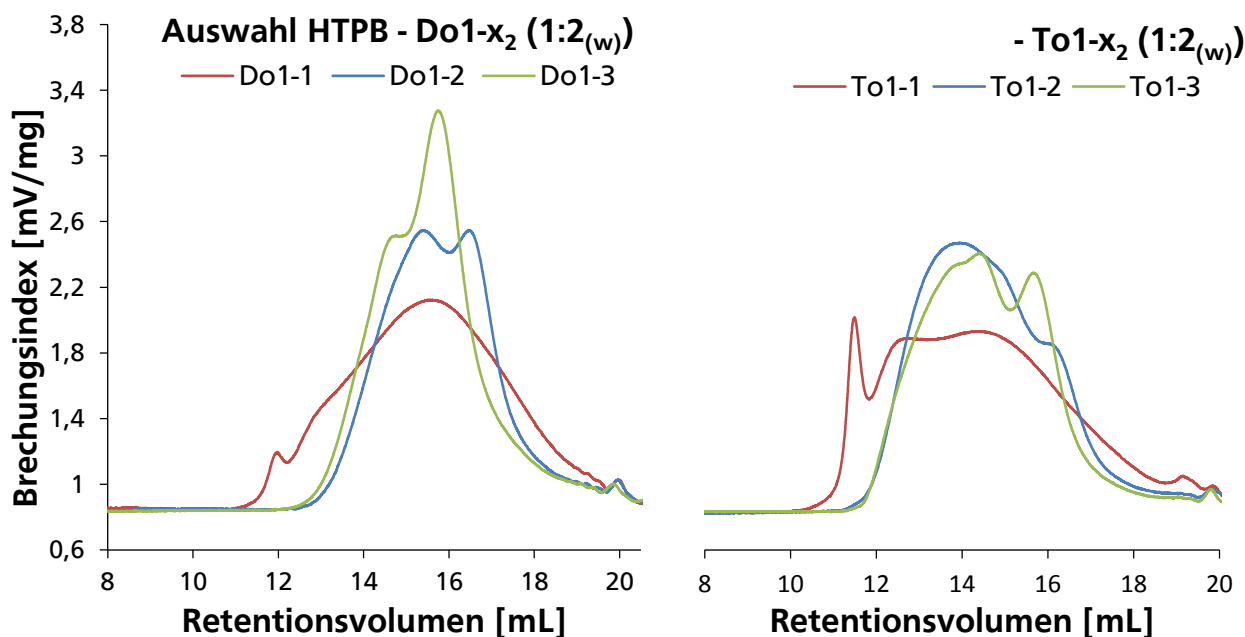


Abbildung 78: GPC's der Do1-x₂ (1:2_(w)) (links) und To1-x₂ (1:2_(w)) (rechts) Blockcopolymeren mit den verwendeten HTPB's.

Tabelle 15: Wichtige Kenndaten für die Blockcopolymeren mit den verschiedenen HTPB's

Polymer	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	M_n [g/mol]	freies HTPB [Gew.-%]	Transparenz
Do1-1 (1:2 _(w))	49	81	5000	N. A.	-
Do1-2 (1:2 _(w))	42	62	2600	5	++
Do1-3 (1:2 _(w))	40	60	2700	14	--
To1-1 (1:2 _(w))	64	1.500	>8000	N. A.	-
To1-2 (1:2 _(w))	54	680	3700	2	++
To1-3 (1:2 _(w))	52	430	4100	6	--

Beim Einsatz von HTPB-1 tritt ebenfalls eine Trübung mit dem PolyTHF-1000 auf. Sie ist nicht so stark wie beim HTPB-3 ausgeprägt, allerdings wird auch bei höheren Temperaturen über 120 °C keine vollständige Transparenz mit beiden Polyolen erreicht. Diese Trübungen sind auf die Struktur und breitere Molekulargewichtsverteilung des HTPB-1's zurückzuführen. Beim Vergleich der GPC's der verwendeten HTPB's (Abbildung 29, S. 45) werden hochmolekulare Polymere des HTPB-1 beobachtet, die deutlich höhere Molekulargewichte zu denen des HTPB-3's besitzen. Diese weniger konzentrierten Strukturen sind für die Trübung bei hohen Temperaturen mit dem HTPB-1 und PolyTHF-1000 verantwortlich. Trotz des niedrigeren Molekulargewichts von HTPB-1 ist die Löslichkeit im PolyTHF-1000 infolgedessen eingeschränkt. Bei der Blockcopolymerisation mit HTPB-1 ist von einer geringeren Addition der höhermolekularen Anteile des HTPB's auszugehen, die für die spätere Trübung der Blockcopolymeren verantwortlich ist. Eine Quantifizierung des verbleibenden HTPB-1's ist allerdings aufgrund der breiten Verteilung nicht möglich. Durch die höhere Funktionalität des HTPB-1's mit mehr als zwei Hydroxylgruppen pro Molekül sind stärkere Verzweigungen in den Blockcopolymeren vorhanden, die daraus resultierend auch stärkere Molekulargewichtszunahmen bei der Blockcopolymerisation zur Folge haben. Wie bei den Blockcopolymeren mit den anionischen HTPB-2 und -3 werden PMDA-Konzentrationen eingestellt, die einem Verhältnis der Hydroxyl- zu den Anhydridgruppen von 2:1_(eq.) (Do1-1) und 1,5:1_(eq.) (To1-1) entsprechen. Die Ao1-1-Blockcopolymeren resultieren daher aufgrund der

höheren Funktionalität von HTPB-1 in höherwertigen Kettenverlängerungen durch das PMDA 42 im Vergleich zu den Ao1-2-Blockcopolymeren (Abbildung 77).

Die Trübungen der Blockcopolymeren mit HTPB-1 und -3 können auf die Präpolymere mit dem Epoxidharz 3 übertragen werden. Auch durch eine Verdünnung der Präpolymere mit dem Epoxidharz 3 auf 10 Gew.-% werden keine vollständig transparenten Materialien erreicht. Die schlechtere Löslichkeit der Präpolymere ist auf die höheren Restkonzentrationen an freiem HTPB zurückzuführen. Aus diesem Grund werden für die HTPB-1- und -3-Blockcopolymeren zusätzlich Blockcopolymeren mit verschiedenen PolyTHF- M_n synthetisiert, um diese Beobachtungen zu bestätigen. Durch ein höheres PolyTHF- M_n wird die Polarität der Polyole aufgrund der geringen Hydroxylzahl reduziert und die Kompatibilität zu den HTPB's verbessert. Weiterhin bewirken längere PolyTHF-Segmente eine stärkere Kompatibilisierung der HTPB's hinsichtlich des Epoxidharzes 3. Zur Veranschaulichung der verbesserten HTPB-3-Addition sind in Abbildung 79 die GPC's der Blockcopolymeren mit PolyTHF-650, -1000 und -2000 dargestellt. Die verbesserte Addition ist eindeutig. In Abbildung 80 ist eine Löslichkeitstabelle für alle Blockcopolymeren mit den verschiedenen HTPB's und PolyTHF- M_n im Epoxidharz 3 angegeben. Die höhere Addition bewirkt eine bessere Löslichkeit im Epoxidharz 3 mit steigendem PolyTHF- M_n .

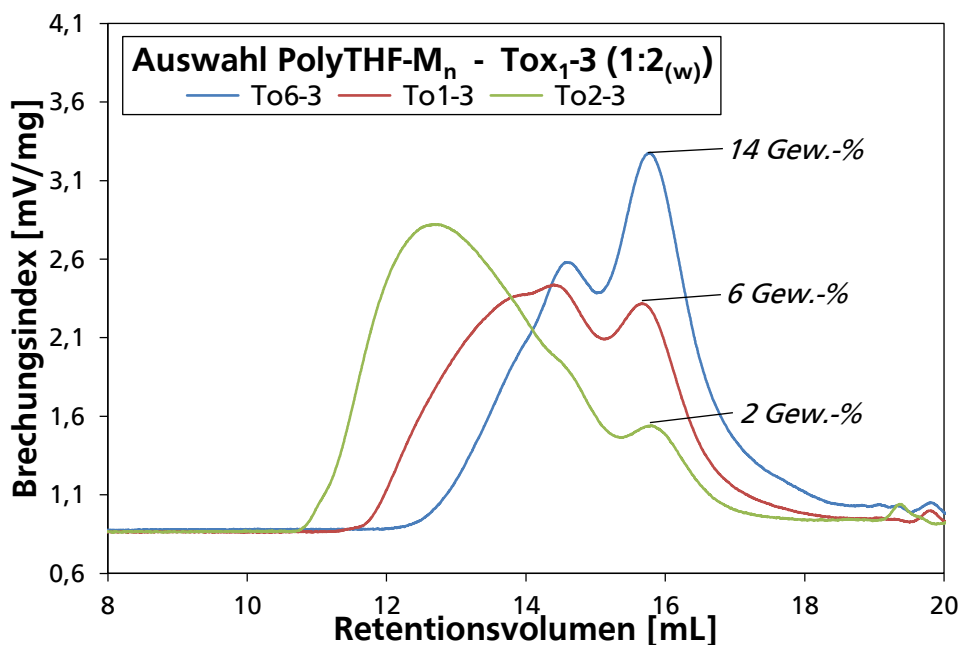


Abbildung 79: GPC's der HTPB-3-Blockcopolymeren mit den verschiedenen PolyTHF- M_n . Die Addition des HTPB-3's an das PMDA 42 wird durch die Verwendung von höheren PolyTHF- M_n verbessert.

In der Regel sind die reaktiven Flüssigkautschuke vor der Aushärtung mit einer guten Löslichkeit im Epoxidharz gekennzeichnet, die vor allem für eine homogene Verteilungen der Toughener im Epoxidharz sorgt.^[3] Gerade die Einführung der vorgeformten Core-Shell-Partikel hat jedoch gezeigt, dass für ein effektives Toughening eine Löslichkeit der Toughener im Epoxidharz keine notwendige Bedingung ist. Wichtig sind ein ausreichendes Dispersionsvermögen sowie eine hohe Stabilität der Dispersion ohne Entmischung der dispergierten Partikel. Im Fall der To1-1 (1:2_(w)) Präpolymere bildet sich nach der Verdünnung auf 10 Gew.-% eine stabile Dispersion aus, die sich auch bei höheren Temperaturen nicht entmischt. Weiterhin sind in den Bruchflächen der ausgehärteten Materialien keine starken Inhomogenitäten in den Partikeldurchmessern zu beobachten (Abbildung 84, S. 94). Bei der Verwendung der Präpolymere von To1-3 (1:2_(w)) hingegen findet eine Entmischung bei höheren

Temperaturen und längeren Standzeiten statt. Für ein Toughening des Epoxidharz **3** eignen sich diese Blockcopolymere deshalb nicht.

Elastomer	+ DGEBA (10 Gew.-% El.)		
	- PolyTHF-650	- PolyTHF-1000	- PolyTHF-2000
HTPB-2	--		
- Tox ₁₋₂ (1:2 _(w))	0	++	++
HTPB-3	--		
- Tox ₁₋₃ (1:2 _(w))	-	0	++
HTPB-1	--		
- Tox ₁₋₁ (1:2 _(w))	-	0	+

Abbildung 80: Löslichkeitstabelle für die Blockcopolymere Tox_{1-x2} (1:2_(w)) mit HTPB-1, -2 und -3 sowie PolyTHF-650, -1000, -2000. Die Löslichkeit im Epoxidharz **3** nimmt mit steigenden PolyTHF-M_n zu (– milchig trüb, - leicht milchig trüb, 0 leicht trüb, + halbtransparent, ++ vollst. transparent).

DSC und DMTA

Die DSC-Kurven der Aushärtungen mit den Blockcopolymeren sind wieder beispielhaft an den To1-x₂ (1:2_(w))-Systemen in Abbildung 81 dargestellt. Signifikante Unterschiede werden bei der Enthalpie des Aushärtevorgangs sowie der Reaktionskinetik beobachtet. Trotz der schlechten Löslichkeit der Blockcopolymere im Epoxidharz wird eine beschleunigte Aushärtung der Formulierungen mit To1-1 (1:2_(w)) beobachtet, die anhand der früher eintretenden T_{max} von 149 °C in der DSC verifiziert wird. Gleichmaßen wird eine höhere Reaktionsenthalpie von 525 J/g mit To1-1 (1:2_(w)) festgestellt. Die Formulierungen mit To1-3 (1:2_(w)) hingegen weisen eine langsamere Reaktionskinetik (T_{max} = 151 °C) im Vergleich zu den Formulierungen mit To1-2 (1:2_(w)) auf. Die Reaktionsenthalpien sind mit einem Wert von 500 J/g vergleichbar. Die Ergebnisse können auf die Do1-x₂ (1:2_(w)) Blockcopolymere übertragen werden.

Für die Bestimmung der T_G's werden von den ausgehärteten Materialien DMTA-Messungen durchgeführt. Die T_G (tan δ)'s der Materialien mit den verschiedenen HTPB's in den Blockcopolymeren sind in Abbildung 82 dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede der T_G's unter Verwendung der Blockcopolymere To1-x₂ (1:2_(w)) zu beobachten. Der Einfluss des HTPB-M_n's und der HTPB-Struktur auf die T_G ist nur gering, da das HTPB im Vergleich zum PolyTHF-1000 im Unterschuss eingesetzt wird und resultierende Effekte durch die stärkere Kettenverlängerung mit PMDA **42** kompensiert werden. Das kleinere Molekulargewicht und die resultierende höhere SZ der Blockcopolymere mit HTPB-1 wird durch die breitere Molekulargewichts- und Kompatibilitätsverteilung der Blockcopolymere (Abbildung 78, S. 89 sowie Abbildung 80, S. 91) kompensiert. Die höheren M_n vom HTPB-3 haben keinen starken Einfluss auf die T_G, da geringere HTPB-3-Anteile in den Blockcopolymer-Segmenten (Abbildung 78, S. 89) aufgrund der schlechteren Kompatibilität zwischen HTPB-3 und PolyTHF-1000 während der Blockcopolymerisation die höheren M_n ausgleichen. Die höheren PMDA-Konzentrationen führen in allen Blockcopolymeren aufgrund der steigenden Molekulargewichte und erhöhten Anzahl an PolyTHF-

gebundenen HTPB-Segmenten zu tendenziell höheren T_G 's. Im Fall des Do1-2 (1:2_(w)) Systems ist der Abfall der T_G deutlich stärker ausgeprägt. Die verstärkte Migration mit dem HTPB-3 und die höhere Hydroxylfunktionalität des HTPB-1 sind die Gründe für die geringeren Abfälle.

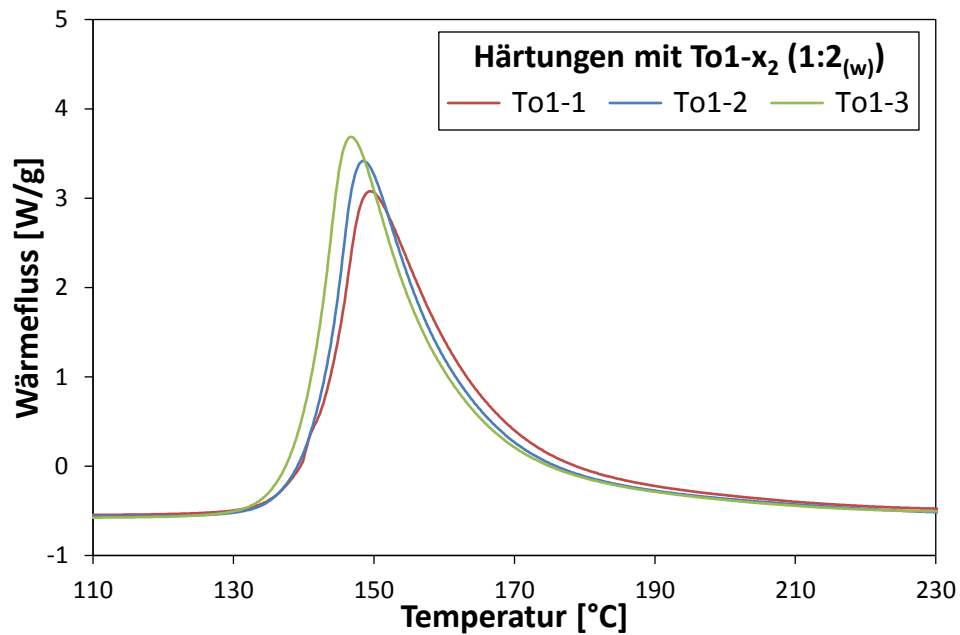


Abbildung 81: DSC-Messungen der Aushärtung von den präpolymerisierten, auf 10 Gew.-% mit dem Epoxidharz **3** verdünnten Blockcopolymeren To1-x₂ (1:2_(w)) mit den verschiedenen HTPB sowie 6 phr DICY **7** und 2 phr Harnstoffderivat **43**.

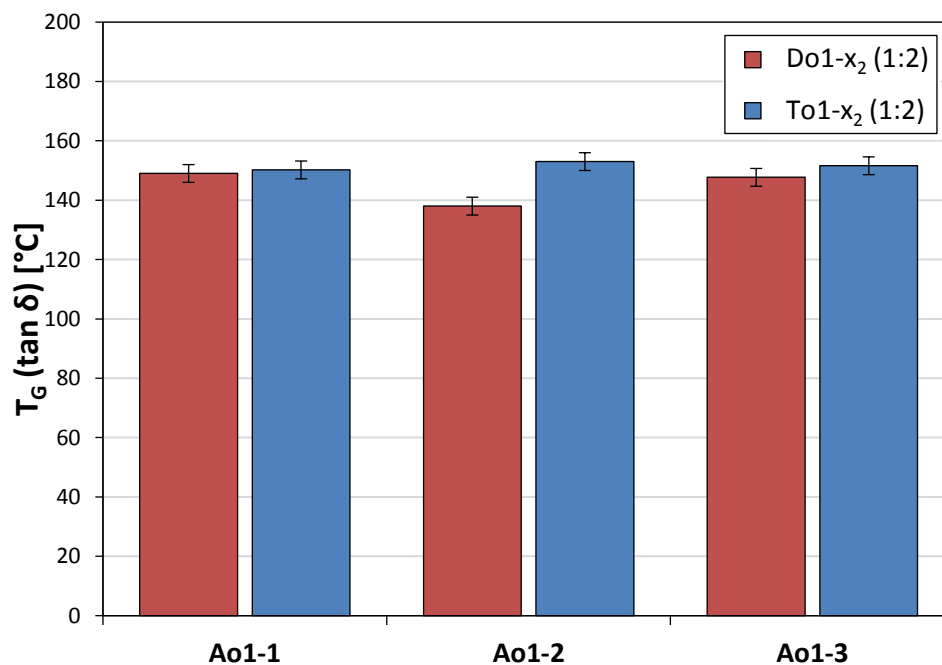


Abbildung 82: Verlauf der T_G (tan δ) der modifizierten Epoxidmaterialien mit Veränderung des verwendeten HTPB's in den Blockcopolymeren To1-x₂ (1:2_(w)) und Do1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

K_{1c} und REM

Die Bruchzähigkeiten von den auf 10 Gew.-% verdünnten, mit DICY 7 sowie Beschleuniger 43 ausgehärteten Materialien für die Blockcopolymere Do1-x₂ (1:2_(w)) und To1-x₂ (1:2_(w)) werden mit den verschiedenen HTPB-M_n bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83 dargestellt. Der Vergleich der verwendeten HTPB's lässt deutliche Unterschiede bei der Bruchzähigkeit erkennen. Vor allem die Ergebnisse mit steigenden PMDA-Konzentrationen für die verwendeten HTPB zeigen große Unterschiede. Während ein Abfall der Bruchzähigkeit bei höheren PMDA-Konzentrationen und der Verwendung von HTPB-2 zu beobachten ist (Kapitel 4.3.1, S. 56), kann diese Abhängigkeit nicht beim Einsatz der anderen beiden HTPB verifiziert werden. Im Fall der segmentierten Blockcopolymere mit HTPB-3 werden vergleichbare Bruchzähigkeiten bestimmt, wohingegen ein Anstieg bei der Verwendung von HTPB-1 zu beobachten ist.

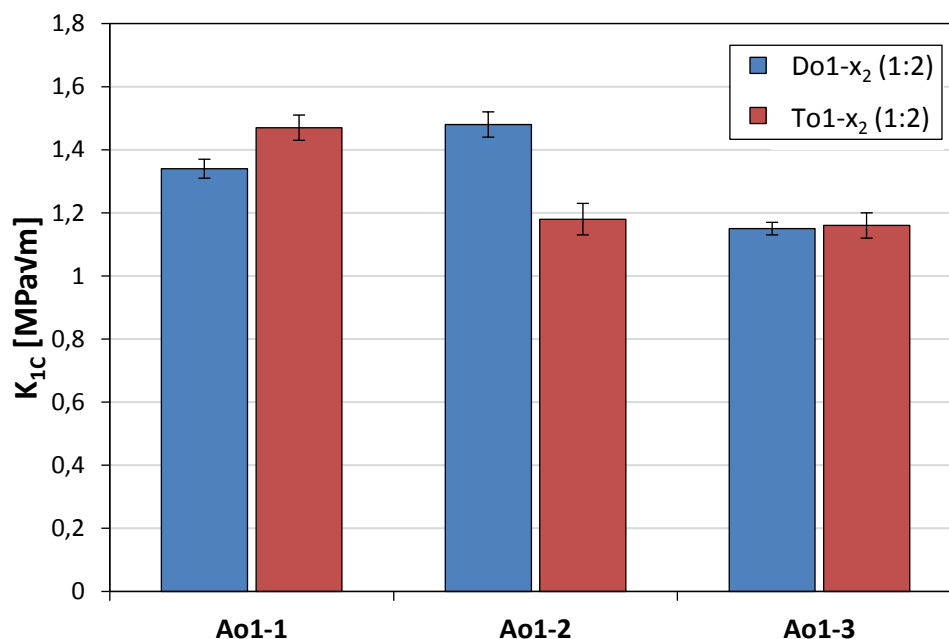


Abbildung 83: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von dem verwendeten HTPB in den Blockcopolymeren Do1-x₂ (1:2_(w)) und To1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Für eine ausführliche Untersuchung werden wieder REM-Aufnahmen der K_{1c}-Bruchflächen durchgeführt, die in der Abbildung 84 dargestellt sind. Die dazu gehörigen Partikeldurchmesser-Verteilungen sind zusätzlich in Abbildung 85 und Abbildung 86 veranschaulicht. Unter Verwendung der verlängerten Blockcopolymere mit HTPB-3 sind in den REM-Aufnahmen nur vergleichsweise geringe Unterschiede in der Morphologie festzustellen. Beide PMDA-Konzentrationen (D und T) besitzen eine sehr breite, unimodale Verteilung der Partikelgrößen. Grund dafür sind zum einen die starke Trübung vor der Aushärtung aufgrund der geringeren Addition des HTPB-3's während der Blockcopolymerisation mit dem PolyTHF-1000 und PMDA 42 (Abbildung 78, S. 89), zum anderen die höheren Molekularmassen des HTPB-3's. Die höhere Molekularmasse verstärkt zusätzlich die Migration der Toughener, das sich vor allem in der Volumenkonzentration der Partikel bemerkbar macht. Die höheren PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer wirken der starken Migration entgegen, da mehr HTPB-3 an das PolyTHF-1000 gebunden wird. Der Durchmesser der größeren Partikel verändert sich durch höhere PMDA-Konzentrationen allerdings nur geringfügig. Die Zunahme kleinerer Partikelanteile aufgrund erhöhter Addition des HTPB-3's an die PolyTHF-Moleküle ist zu beobachten. Auch anhand der erhöhten

Volumenanteile der Partikel kann die verstärkte Addition verifiziert werden. Für ein effizientes Toughening eignen sich die Blockcopolymer mit HTPB-3 nicht.

Die Verwendung des radikalisch hergestellten HTPB-1 ermöglicht eine Untersuchung der Blockcopolymer mit einem strukturell unterschiedlichen HTPB, das eine breitere Ausgangsverteilung des Molekulargewichts aufweist (Abbildung 78, S. 89). Höhere PMDA-Konzentrationen in den Blockcopolymeren führen hier zu einer verbesserten Bruchzähigkeit. Trotz der Trübung vor der Aushärtung resultieren kleine Partikeldurchmesser in den ausgehärteten Materialien. Im Fall der Blockcopolymer Do1-1 (1:2_(w)) werden zusätzlich vergleichsweise große Partikel beobachtet, die jedoch nur in geringer Anzahl vorliegen. Hohe Konzentrationen an HTPB-1 sind in diesen Partikeln zu erwarten, die zur Entstehung der großen Partikel führen. Auch eine schlechtere Addition des HTPB-1 während der Blockcopolymerisation ist denkbar. Diese Strukturen können auch für die Trübungen vor der Aushärtung verantwortlich sein. Die erhöhten PMDA-Konzentrationen blockcopolymerisieren mehr HTPB-1-Segmente in die Blockcopolymer, wodurch keine großen Partikel mehr beobachtet werden. Es resultiert eine einheitlichere, bimodale Verteilung, deren Maxima sehr eng beieinanderliegen (0,7 und 1,5 μm).

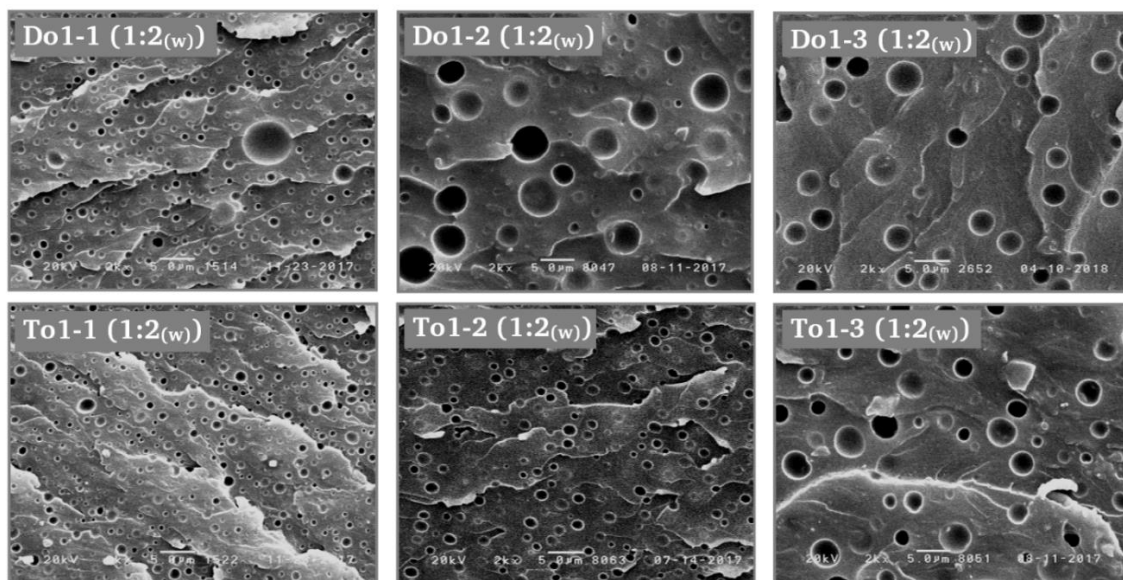


Abbildung 84: REM-Aufnahmen von der K_{1C}-Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen HTPB's von Do1-x₂ (1:2_(w)) und To1-x₂ (1:2_(w)). Die Elastomer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

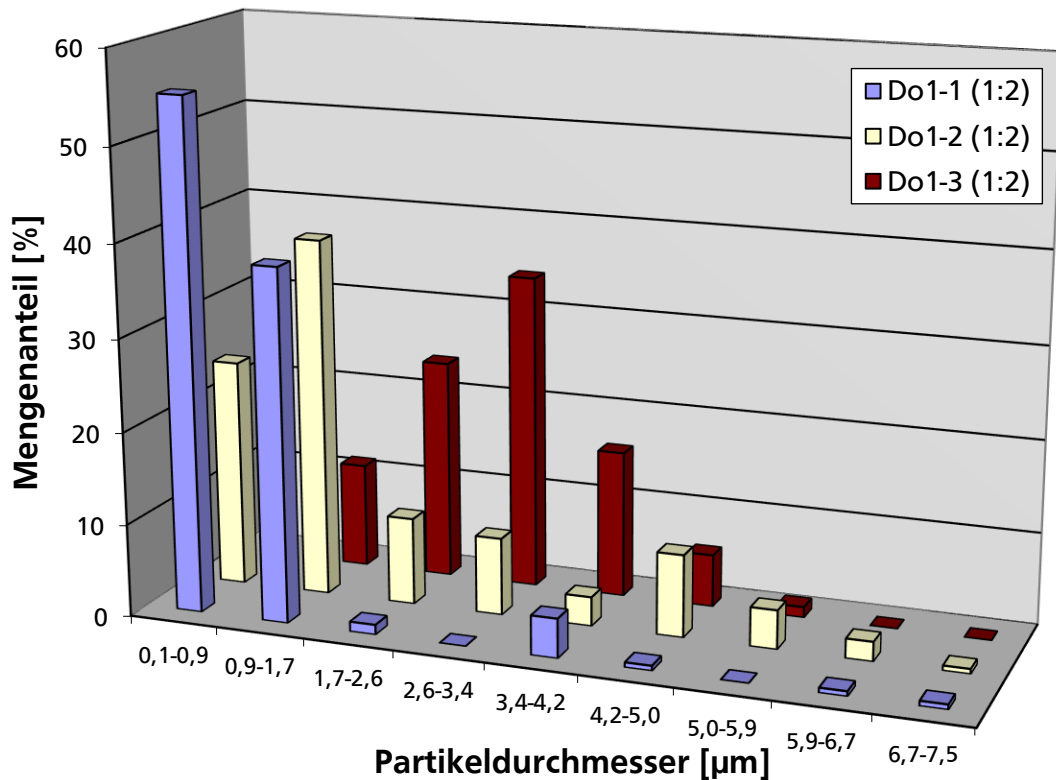


Abbildung 85: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{IC} -Bruch-flächen mit den verschiedenen HTPB's in Do1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

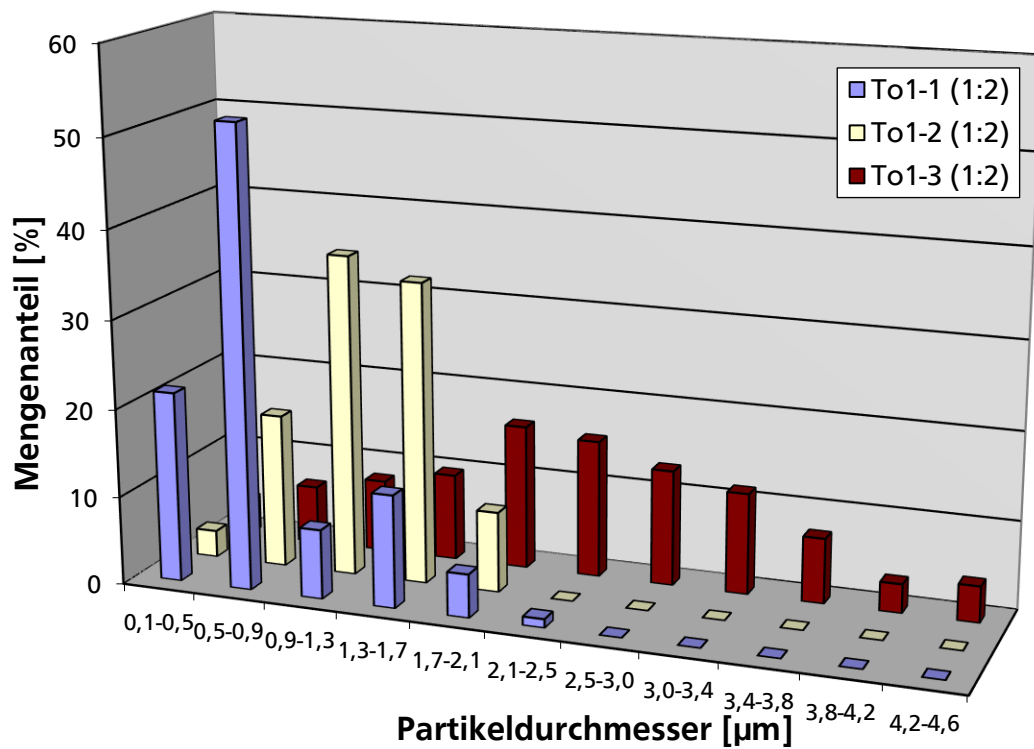


Abbildung 86: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{IC} -Bruchflächen mit den verschiedenen HTPB's in To1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Zugscherfestigkeit und T-Schälkraft

Die Klebeeigenschaften werden wieder anhand der Zugscherfestigkeiten und den T-Schälwiderständen gegenübergestellt. In Abbildung 87 und Abbildung 88 sind die Ergebnisse für die modifizierten Epoxidharze dargestellt. Die Do1-x₂ (1:2_(w)) Blockcopolymere zeigen bei allen HTPB schlechtere Werte im Vergleich zu den To1-x₂ (1:2_(w)). Die höheren Funktionalitäten und kleineren Partikeldurchmesser wirken sich bei den höheren PMDA-Konzentrationen positiv auf die Verklebungen aus. Die Verwendung der drei To1-x₂ (1:2_(w)) Blockcopolymere lässt drei geeignete Klebstoff-Formulierungen resultieren. Vor allem die Zugscherfestigkeiten erreichen wieder sehr gute Werte. Die Verklebung unter Verwendung von HTPB-3 erreicht trotz der größeren Partikeldurchmesser und stärkeren Migration hohe Zugscherfestigkeiten. Der Schälwiderstand hingegen fällt geringer aus, da sich die Inhomogenitäten hier deutlich stärker auswirken. Die besten Klebeeigenschaften werden weiterhin mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) erhalten.

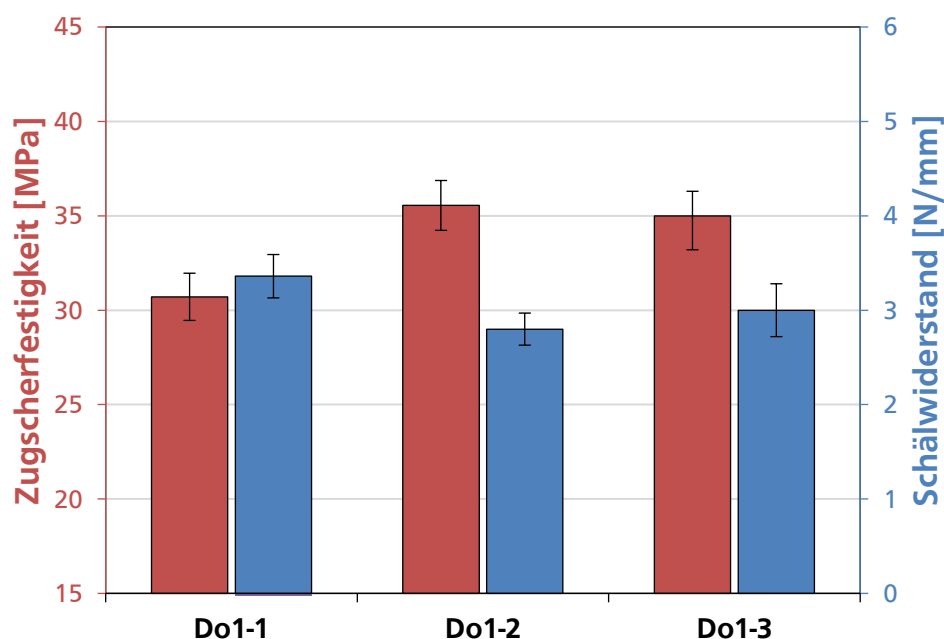


Abbildung 87: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands der hybriden Epoxidharze vom verwendeten HTPB im Blockcopolymer Do1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

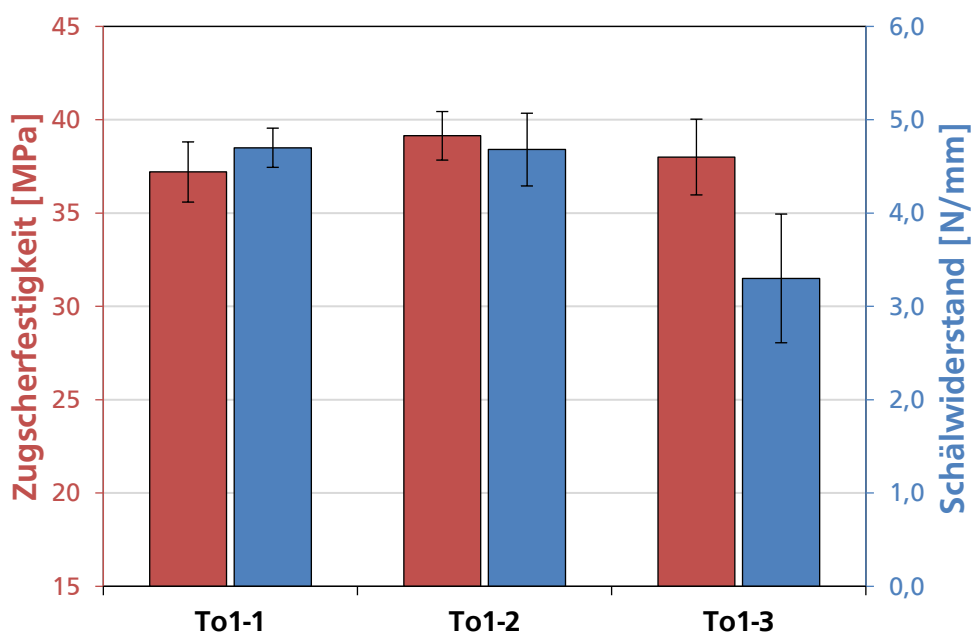


Abbildung 88: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands der hybriden Epoxidharze vom verwendeten HTPB im Blockcopolymer To1-x₂ (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

4.4. Abhängigkeit der Präpolymerisation

Wichtig für eine effiziente Anbindung der Elastomerpartikel an die Epoxidmatrix in den ausgehärteten Materialien ist das Vorhandensein reaktiver funktioneller Gruppen. Ohne Präpolymerisation besitzen die segmentierten Blockcopolymere lediglich die Carbonsäurefunktionen, deren Reaktivität zu den Epoxidgruppen durch die aminische Härtung unterdrückt werden können.^[19] Dieser Einfluss der Präpolymerisation wird am Beispiel des unimodalen System To1-2 (1:2_(w)) untersucht. Ohne Präpolymerisation ist das Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) nicht im Epoxidharz löslich. Mit einer Konzentration von 10 Gew.-% der Blockcopolymere im Epoxidharz 3 resultiert eine starke milchige Trübung bei RT, die ab einer Temperatur von ~100 °C abgeschwächt wird und der milchige Charakter verloren geht. Eine geringe Trübung bleibt jedoch auch bei höheren Temperaturen bestehen. Der milchige Charakter weist auf eine Unverträglichkeit der nicht präpolymerisierten Blockcopolymere mit dem Epoxidharz 3 hin. Die Ausbildung einer Phasenseparation ist die Konsequenz, die für die Trübung verantwortlich ist. Durch eine Präpolymerisation wird daher vor allem auch die Kompatibilität der Blockcopolymere zum Epoxidharz entscheidend beeinflusst.

Ähnlich wie bei den Blockcopolymeren mit HTPB-1 und -3 bedeutet die Phasenseparation für die Aushärtung der Epoxidharzformulierungen mit DICY 7 und 43, dass schon vor der beginnenden Polymerisation Elastomerpartikel phasensepariert vorliegen, die einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Morphologie haben. Zusätzlich wird durch die Unverträglichkeit eine deutlich stärkere Migration der Blockcopolymere während der Aushärtung beobachtet. In Abbildung 89 sind die K_{1C}-Werte sowie Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände mit und ohne Präpolymerisation dargestellt.

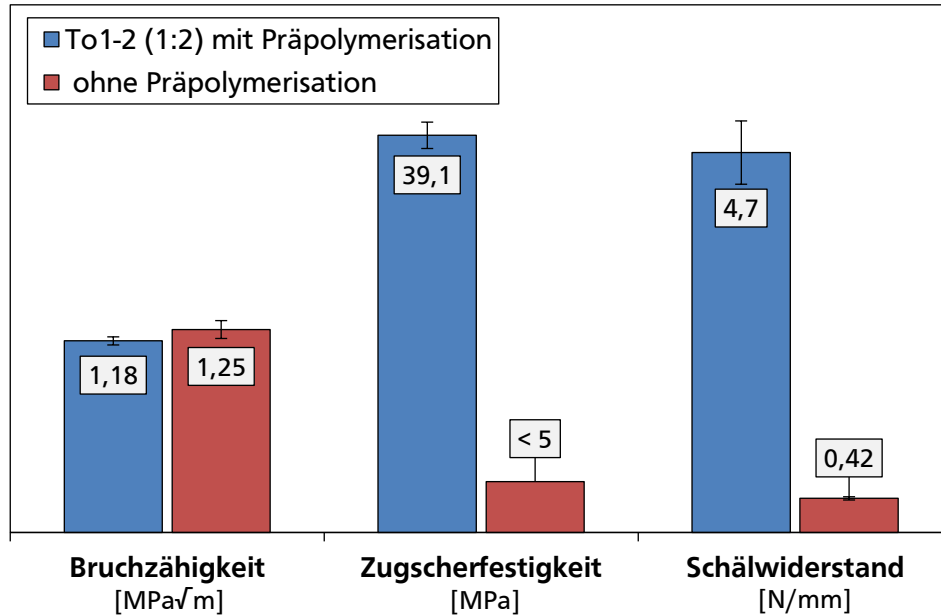


Abbildung 89: Einfluss der Präpolymerisation von dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) auf die Bruchzähigkeit, Zugscherfestigkeit und auf den Schälwiderstand der mit DIC 7 und 43 ausgehärteten Epoxidharze. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%

Der Vergleich der Bruchzähigkeiten und Klebeeigenschaften veranschaulicht die unterschiedlichen Abhängigkeiten der kohäsiven und zusätzlich mit adhäsiven Kräften verbundenen Untersuchungen. Vor allem bei der Zugscherfestigkeit und dem Schälwiderstand macht sich die verstärkte Migration der Toughener bemerkbar, die sich in erster Linie auf die adhäsiven Kräfte auswirkt. Die Werte fallen weit unter die der Reinharze und es wird ein vollständig adhäsiver Bruch beobachtet. Für effiziente Klebverbindungen mit den segmentierten Blockcopolymeren ist eine Präpolymerisation mit dem Epoxidharz 3 somit von essentieller Bedeutung.

Im Kontrast dazu stehen die Ergebnisse der Bruchzähigkeit. Die Bestimmung der Bruchzähigkeit ist eine rein auf kohäsiven Kräften beruhende Messung. Die stärkere Migration der Toughener muss daher keinen negativen Einfluss zur Folge haben. Die Materialien ohne Präpolymerisation zeigen sogar eine geringe Verbesserung in den Bruchzähigkeitswerten. Aus diesem Grund wird die Bruchfläche der K_{IC}-Prüfkörper mittels REM untersucht, um die resultierenden Morphologien zu ermitteln. In Abbildung 90 sind die REM-Aufnahmen der beiden Bruchflächen gegenübergestellt. Durch die schlechtere Kompatibilität der nicht präpolymerisierten Blockcopolymeren sind Partikel mit größerem Durchmesser zu beobachten, wodurch wieder auf einen bimodalen Charakter geschlossen werden kann. Trotz der geringeren Volumenanteile durch die stärkere Migration der Toughener, die auch in den REM-Aufnahmen zu sehen ist, ist nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Hohe Bruchzähigkeiten werden allerdings in beiden Fällen nicht erreicht.

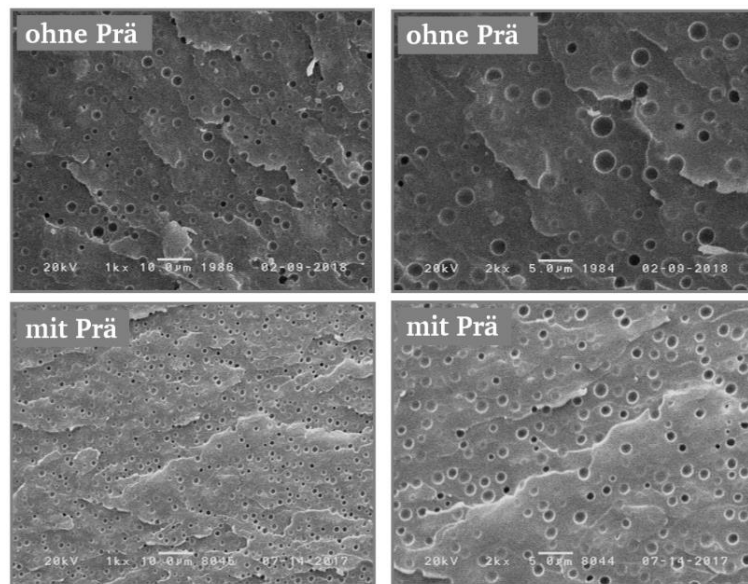


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchfläche von den ausgehärteten Epoxidharzen mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) mit (mit Prä) und ohne Präpolymerisation (ohne Prä) und einer Vergrößerung von 1000x (links) und 2000x (rechts). Die Blockcopolymer-Konzentration liegt in beiden Fällen bei 10 Gew.-%.

Zusätzlich zum unimodalen System To1-2 (1:2_(w)) werden die Untersuchungen auf das bimodale System Xo1-2 (1:2_(w)) übertragen. Auch die Formulierungen mit dem bimodalen System resultieren ohne Präpolymerisation in einer schlechten Löslichkeit der Blockcopolymeren im Epoxidharz **3**. Eine stark milchige Trübung ist bei RT zu erkennen. Die ausgehärteten Materialien mit DICY **7** und Beschleuniger **43** weisen eine noch stärker ausgeprägte Migration der Toughener auf. Dementsprechend fallen die Klebeeigenschaften der Systeme genau wie bei dem unimodalen System To1-2 (1:2_(w)) stark ab. Interessant ist jedoch der Vergleich der Bruchzähigkeiten. Im unimodalen System wird eine tendenziell steigende Bruchzähigkeit bestimmt, wohingegen die Bruchzähigkeit des bimodalen Systems Xo1-2 (1:2_(w)) minimal von 1,52 MPa \sqrt{m} auf 1,45 MPa \sqrt{m} abfällt. Die stärkere Migration des bimodalen Systems wirkt sich auf die bimodale Morphologie des Systems aus. Da die migrierten Polymere auf die nicht kompatiblen, HTPB-2-basierten Polymere bzw. Blockcopolymersegmente zurückzuführen ist, wird in den REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchfläche kein ausgeprägter bimodaler Charakter beobachtet. Die Migration der stark inkompatiblen Polymere bewirkt einen Verlust größerer Partikel, wodurch eine einheitlichere Verteilung resultiert. In Abbildung 91 sind die REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen für das bimodale System Xo1-2 (1:2_(w)) dargestellt.

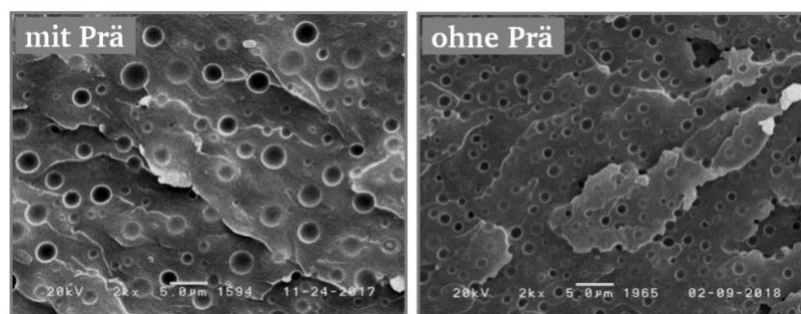


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchfläche von den ausgehärteten Epoxidharzen mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) mit (mit Prä, links) und ohne Präpolymerisation (ohne Prä, rechts). Die Blockcopolymer-Konzentration liegt in beiden Fällen bei 10 Gew.-%.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Präpolymerisation ist das gewählte Massenverhältnis zwischen dem Epoxidharz **3** und dem Blockcopolymer während der durchgeführten Präpolymerisation. Je niedriger das Verhältnis gewählt wird, desto geringer wird auch das Verhältnis der Epoxid- zu Carbonsäuregruppen und mehr Kettenverlängerungen durch zweifache Additionen an das Epoxidharz **3** finden statt. Höhere Molekulargewichte und breitere Molekulargewichtsverteilungen resultieren. Für eine Vergleichbarkeit wird bei den bisher durchgeführten Untersuchungen immer mit einem Massenverhältnis des jeweiligen Blockcopolymers und dem Epoxidharz von 1:4_(w) gearbeitet. Es werden zwei weitere Massenverhältnisse ausgewählt, die unter dem ursprünglichen Verhältnis von 1:4_(w) liegen, um den Effekt einer verstärkten Kettenverlängerung sowie deren Auswirkungen zu verifizieren. Eine Vernetzung der Präpolymere soll vermieden werden, weshalb das Epoxidharz immer im starken Überschuss eingesetzt und lediglich ein Massenverhältnis von maximal 1:1,25_(w) (1:8_(eq.)) verwendet wird. Zusätzlich wird das System mit Xo1-2 (1:2_(w)) und einer gemäßigten SZ ausgewählt, das ebenfalls eine Betrachtung der Auswirkung auf die bimodale Verteilung ermöglicht. In Abbildung 92 sind die GPC's der drei durchgeführten Präpolymerisationen gegenübergestellt. Bei den höheren Blockcopolymer-Konzentrationen wird eine trägere Reaktion aufgrund der höheren Carbonsäure-Konzentration festgestellt, die der Wirkungsweise des Katalysators auf Basis der Lewis-Base PPh₃ **13** entgegenwirkt. Die Reaktionszeit muss deshalb erhöht werden (Tabelle 22, S. 140). Zusätzlich sind wichtige Kenndaten in Tabelle 16 zusammengefasst.

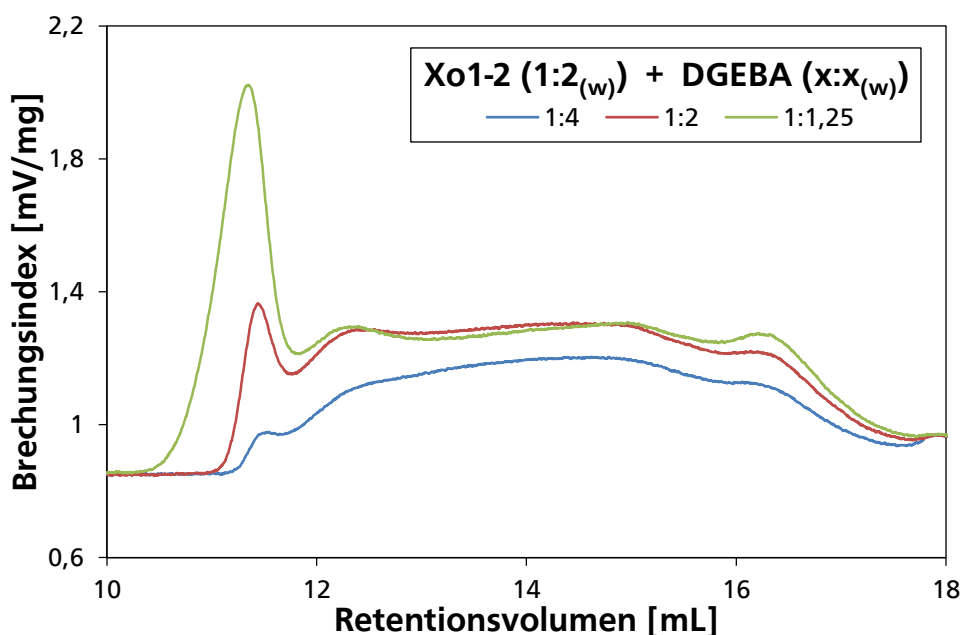


Abbildung 92: GPC's der präpolymerisierten Blockcopolymere Xo1-2 (1:2_(w)) mit den verschiedenen Massenverhältnissen an Blockcopolymer zu Epoxidharz **3**. Das niedermolekulare Epoxidharz **3** ist nicht dargestellt.

Tabelle 16: Kenndaten für die Präpolymerisation mit den verschiedenen Massenverhältnissen.

Massenverhältnis (Xo1-2:Epoxidharz) [x:x _(w)]	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [Pas]	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ (20 Gew.-% in 3) [Pas]	Epoxid/COOH [eq./eq.]	Trübung (10 Gew.-% in 3)
1:4	<0,5	85	85	25,5	++
1:2	<0,5	260	115	12,8	++
1:1,25	<0,5	1200	385	8,0	+

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 92 werden stark ansteigende Molekulargewichte durch die niedrigeren Massenverhältnisse beobachtet. Wie zu erwarten findet die Kettenverlängerung durch das Epoxidharz 3 verstärkt bei den hochmolekularen Anteilen der segmentierten Blockcopolymere statt, da hohe Kettenverlängerungen durch das PMDA 42 in hohen Funktionalitäten pro Molekül resultieren. Das Signal des Hydroxyl-terminierten HTPB-2 in der GPC bleibt z. B. weiterhin unverändert bei ~16,2 mL.

Die Blockcopolymere Xo1-2 (1:2_(w)) mit den verschiedenen Massenverhältnissen werden auf 10 Gew.-% im Epoxidharz 3 verdünnt und mit DICY 7 und dem Beschleuniger 43 ausgehärtet. Konzentrationsveränderungen durch die Präpolymerisation werden nicht einbezogen. Die Bruchzähigkeiten der Materialien sind in Abbildung 93 dargestellt.

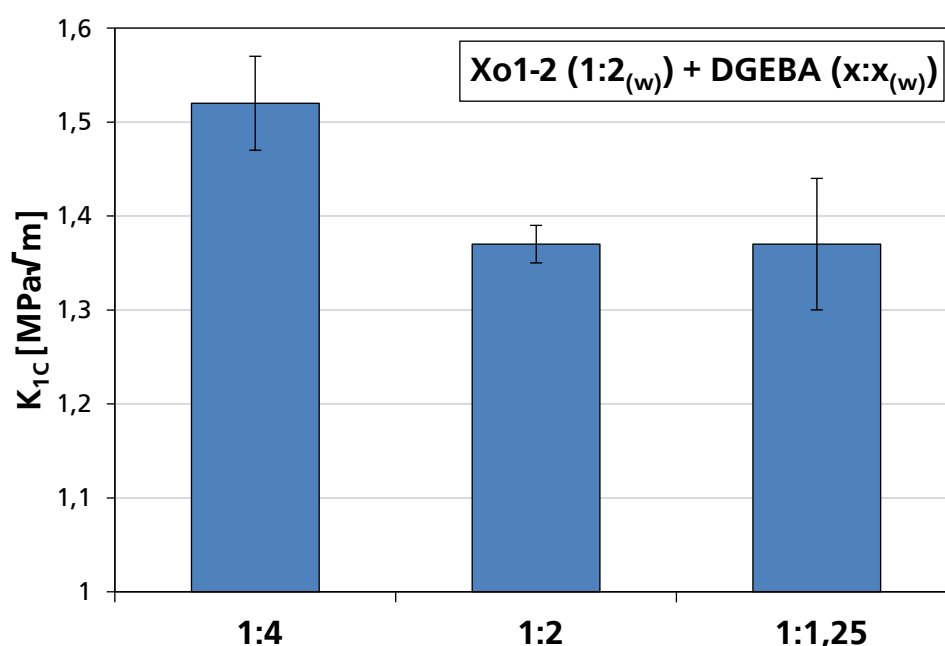


Abbildung 93: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von dem verwendeten Massenverhältnis bei der Präpolymerisation mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz 3. Die Präpolymere werden auf 10 Gew.-% verdünnt.

Die niedrigeren Massenverhältnisse zwischen dem Epoxidharz 3 und Xo1-2 (1:2_(w)) führen zu abnehmenden Bruchzähigkeiten. Die Werte der Bruchzähigkeit fallen von 1,52 MPa√m beim Massenverhältnis von 1:4_(w) auf 1,37 MPa√m bei den niedrigeren Massenverhältnissen ab. Zur genaueren Untersuchung der Materialien werden wieder REM-Bilder von den K_{1c}-Bruchflächen aufgenommen, die in Abbildung 94 dargestellt sind. In Abbildung 95 sind die zugehörigen Partikeldurchmesser-Verteilungen veranschaulicht. Aus den beiden Abbildungen wird ein Übergang von

einer bimodalen Verteilung hin zu einer unimodalen Verteilung beobachtet. Die verstärkte Kettenverlängerung durch das Epoxidharz **3** bewirkt eine zusätzliche Anpassung der Kompatibilität des bimodalen Systems. Daraus resultiert eine geringere Differenz zwischen großen und kleinen Partikeln und die Bruchzähigkeit nimmt ab. Zu beachten ist, dass nicht nur die Kompatibilität der Blockcopolymere angeglichen wird, sondern auch Funktionalitäten zwischen den Polymerblöcken durch die Kettenverlängerung eingeschränkt werden und Verzweigungen entstehen. Die Molekularmasse steigt. Für eine ausgeprägte bimodale Verteilung und hohe Anzahl an Funktionen zwischen den Polymerblöcken sind niedrige Konzentrationen des Blockcopolymers im Epoxidharz **3** während der Präpolymerisation notwendig. Die niedrigere Konzentration von 1:4_(w) im Epoxidharz **3** führt deshalb zu einer Steigerung der Bruchzähigkeit.

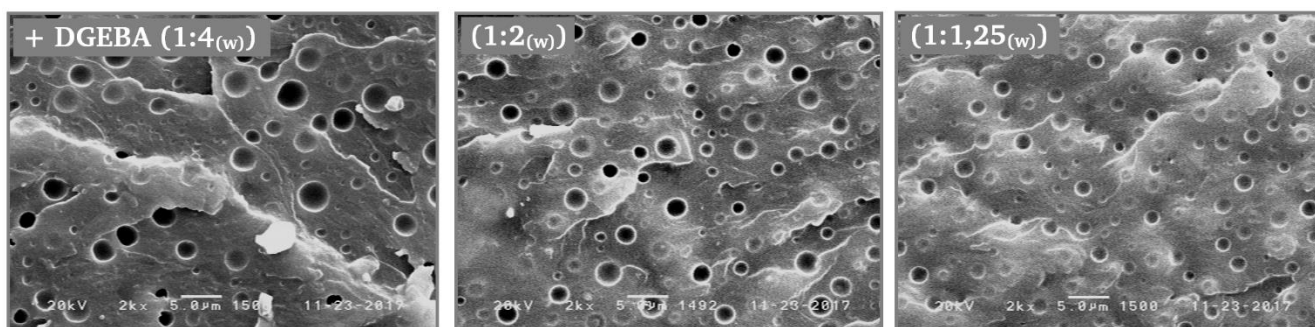


Abbildung 94: REM-Aufnahmen von der K_{1C}-Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen Massenverhältnissen bei der Präpolymerisation von Xo1-2 (1:2_(w)).

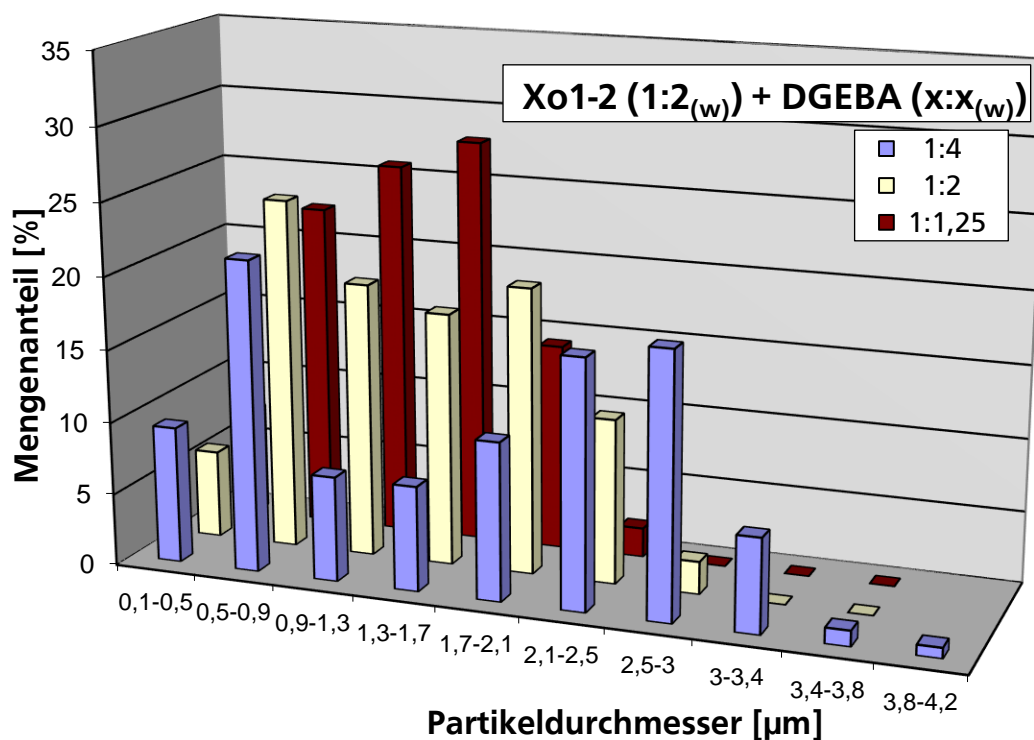


Abbildung 95: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchflächen. Die drei verwendeten Massenverhältnisse bei der Präpolymerisation von Xo1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz **3** sind dargestellt.

4.5. Blockcopolymer-Konzentrationen von uni- und bimodalen Systemen

In den vorhergehenden Kapiteln wird der bedeutende Einfluss morphologischer Parameter auf die Toughness der mehrphasigen Duomere deutlich. Ein weiterer Parameter ist der Volumenanteil der Elastomerphase in der Epoxidmatrix. Allgemein geht mit steigenden Volumenanteilen auch eine steigende Bruchenergie der zähmodifizierten Epoxidharze einher.^[61, 144] Entscheidend hierfür sind vor allem die Elastomerkonzentration, die in direkter Abhängigkeit mit den Volumenanteilen stehen. Maximal erzielte Volumenanteile der Partikel in der ausgehärteten Epoxidmatrix liegen in der Regel zwischen 0,2 bis 0,3^[21, 145], höhere Volumenanteile resultieren in einer Phaseninversion mit gleichzeitigem Verlust der mechanischen Brucheigenschaften. Der Einfluss der Elastomerkonzentration wird in diesem Kapitel anhand ausgewählter Blockcopolymere untersucht. Das unimodale System To1-2 (1:2_(w)) wird dem bimodalen System Xo1-2 (1:2_(w)) gegenübergestellt, um entsprechende Abhängigkeiten in den verschiedenen Systemen zu untersuchen. Es werden vier Blockcopolymer-Konzentrationen im Epoxidharz 3 (5, 10, 15, 20 Gew.-%) ausgewählt.

Zunächst werden die thermischen Eigenschaften anhand der T_G ($\tan \delta$)'s der modifizierten Epoxidharze miteinander verglichen. Generell ist eine Erhöhung der Toughener-Konzentration mit einem Abfall der T_G verbunden, da resultierende Weichmachereffekte durch die erhöhten Konzentrationen verstärkt werden.^[52, 61, 144, 146] In beiden verwendeten Systemen wird dieser Einfluss bestätigt. Höhere Konzentrationen führen in beiden Systemen zu einer niedrigeren T_G . Die Ergebnisse sind in Abbildung 96 grafisch dem Reinharz-System gegenübergestellt.

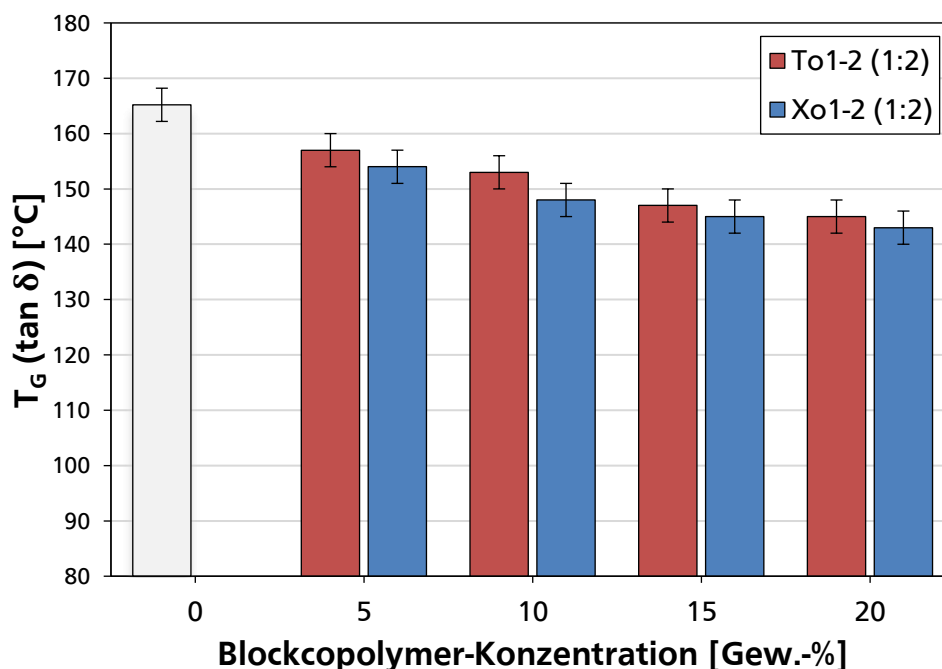


Abbildung 96: Einfluss der Blockcopolymer-Konzentration von Xo1-2 (1:2_(w)) und To1-2 (1:2_(w)) auf die T_G 's der modifizierten Epoxidharze.

Anschließend werden von den modifizierten Epoxidharzen die Bruchzähigkeiten in Abhängigkeit von der Blockcopolymer-Konzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind für die beiden verwendeten Blockcopolymere in Abbildung 97 dargestellt. Höhere Konzentrationen bewirken in beiden Fällen erwartungsgemäß einen Anstieg der Bruchzähigkeit. Die hohen Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidharze mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) und den bimodalen Partikeldurchmesser-

Verteilungen werden mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) nicht erreicht (Abbildung 98). Interessant ist der leicht abweichende Verlauf der beiden Bruchzähigkeiten. Im Gegensatz zu den modifizierten Epoxidharzen mit Xo1-2 (1:2_(w)) verläuft die Bruchzähigkeit mit To1-2 (1:2_(w)) durch ein Maximum bei 15 Gew.-% und einem Wert von 1,40 MPa√m. Eine Konzentration von 20 Gew.-% lässt einen Abfall der Bruchzähigkeit resultieren. Beim Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) hingegen ist kein Abfall der Bruchzähigkeit bei der Erhöhung der Blockcopolymer-Konzentration von 15 auf 20 Gew.-% zu beobachten. Die Bruchzähigkeit verläuft hier gegen ein Maximum von 1,84 MPa√m bei 20 Gew.-% bzw. 15 Gew.-%. Es werden maximale Steigerungen der Bruchzähigkeit von 222 % im Vergleich zum Reinharz erreicht, die weit über dem unimodalen System To1-2 (1:2_(w)) mit einer Steigerung von 169 % liegen.

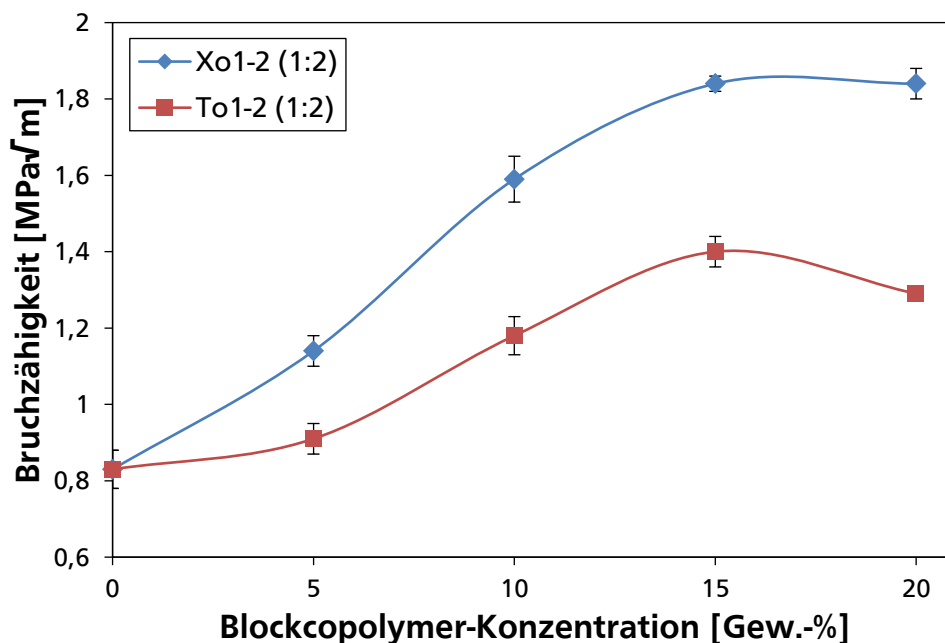


Abbildung 97: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der verwendeten Blockcopolymer-Konzentration des bimodalen Xo1-2 (1:2_(w)) und unimodalen To1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz 3.

Für eine Verifizierung der Ergebnisse werden die Bruchflächen der K_{1C}-Prüfkörper mittels REM untersucht. In Abbildung 98 sind die Bruchflächen der modifizierten Epoxidharze mit den unterschiedlichen Blockcopolymer-Konzentrationen für das unimodale System To1-2 (1:2_(w)) und das bimodale System Xo1-2 (1:2_(w)) dargestellt. Mit steigenden Blockcopolymer-Konzentrationen wird in beiden Fällen der erhöhte Volumenanteil der Blockcopolymer-Partikel in der Epoxidmatrix beobachtet, der für den Anstieg der Bruchzähigkeit verantwortlich ist. Die ausgebildeten Morphologien unter Verwendung von Xo1-2 (1:2_(w)) zeigen keine Tendenz zur Ausbildung einer kokontinuierlichen Phase. Auch bei einer Konzentration von 20 Gew.-% Xo1-2 (1:2_(w)) wird keine Phaseninversion ersichtlich. Abfallende Bruchzähigkeiten werden deshalb nicht beobachtet. Es ist eine sehr dichte Packung der Partikel festzustellen, die mit einem Verlust der bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilung einhergeht. Lediglich große Partikel sind in der Epoxidmatrix zu erkennen, die Ausbildung kleinerer, PolyTHF-reicher Partikel wird unterdrückt. Die hohen Konzentrationen führen zu einer stärkeren Agglomeration der beiden Blockcopolymer-Partikel. Die gleichbleibenden Bruchzähigkeiten werden daher durch den Verlust der Bimodalität beschrieben.

Der Abfall der Bruchzähigkeit bei 20 Gew.-% unter Verwendung des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)) hingegen wird auf die eintretende Phaseninversion zurückgeführt. Die modifizierten Epoxidharze zeigen bei 20 Gew.-% eine verstärkte Aggregation der zweiten Blockcopolymerphase, die zu einer kokontinuierlichen Phase bzw. weniger ausgeprägten Epoxidmatrix führt.

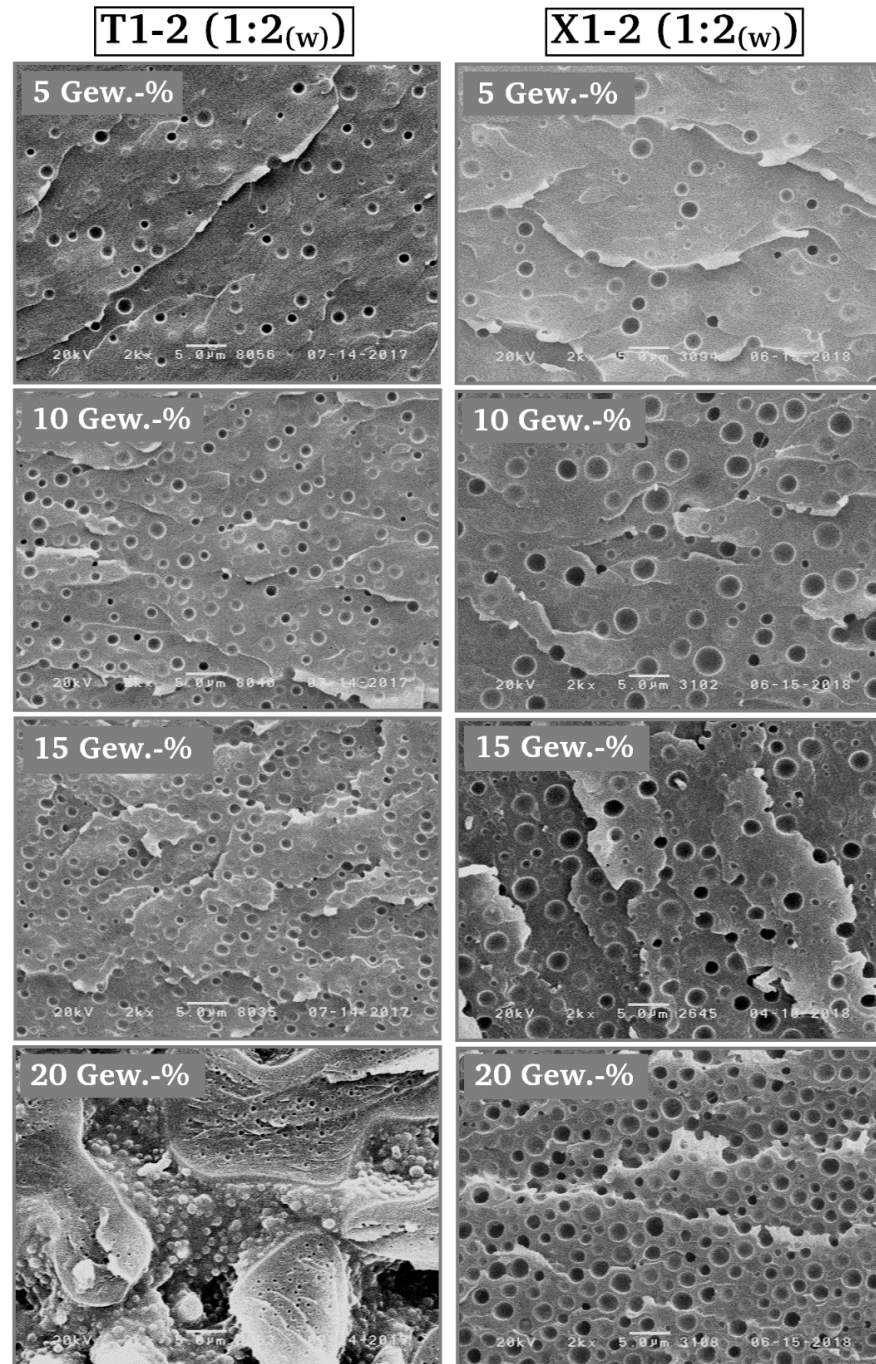


Abbildung 98: REM-Aufnahmen von der K_{1C}-Bruchfläche der ausgehärteten Materialien mit den verschiedenen Blockcopolymer-Konzentrationen von To1-2 (1:2_(w)).

Viele Forschungsarbeiten^[37, 59, 61, 147] beschäftigten sich mit dem Einfluss der Blockcopolymer-Konzentration auf die mechanischen Eigenschaften und entsprechende Morphologien. In den Untersuchungen wird stets ein Anstieg der Partikeldurchmesser mit steigenden Konzentrationen

bestimmt, auch in bimodalen Systemen. In Abbildung 99 und Abbildung 100 sind die zugehörigen Partikeldurchmesser-Verteilungen für die Blockcopolymer-Konzentrationen von Xo1-2 (1:2_(w)) und To1-2 (1:2_(w)) dargestellt.

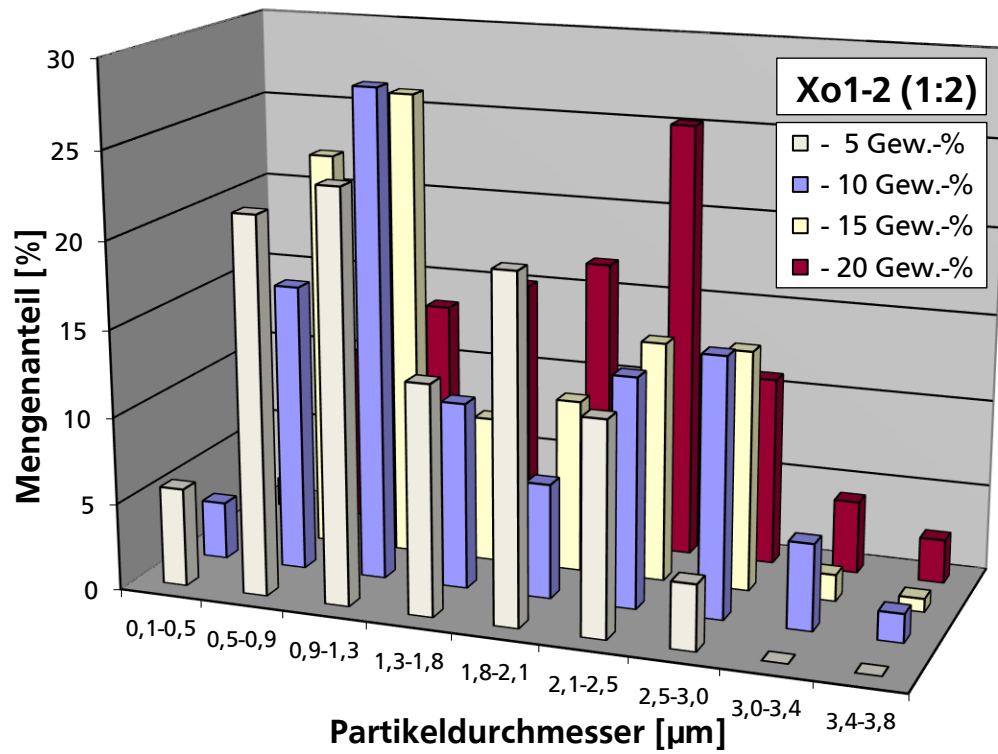


Abbildung 99: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1c}-Bruchflächen mit vier verschiedenen Blockcopolymer-Konzentrationen von Xo1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz 3.

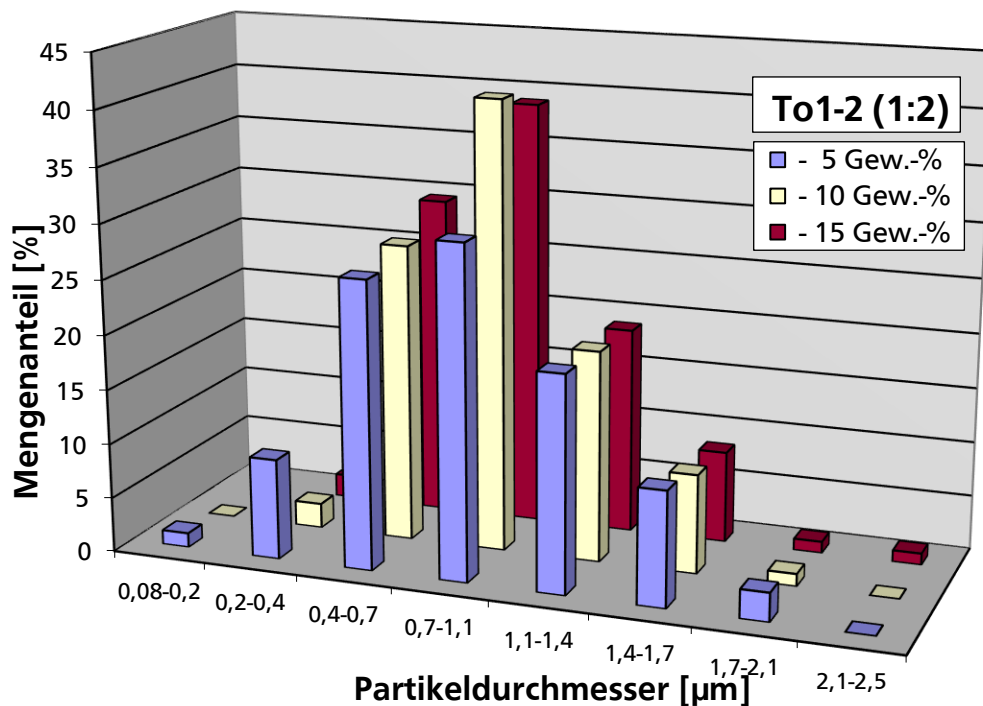


Abbildung 100: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1c}-Bruchflächen mit drei verschiedenen Blockcopolymer-Konzentrationen von To1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz 3.

Anhand der Verteilung bei den Xo1-2-modifizierten Epoxidharzen werden diese Beobachtungen bestätigt. Höhere Konzentrationen führen zu größeren Partikeldurchmessern bzw. der beschriebenen Unterdrückung der kleineren Partikel. Im Fall des unimodalen Systems To1-2 (1:2_(w)) hingegen verändern sich die Durchmesser der resultierenden Partikel nur minimal. Der stärker ausgeprägte amphiphile Charakter der kettenverlängerten Blockcopolymere kombiniert mit den hohen Funktionalitäten im Fall der To1-2 (1:2_(w)) Blockcopolymere bewirkt eine geringere Koaleszenz der dispergierten Partikel. Die Partikeldurchmesser bleiben daher unverändert.

Bei den Klebeeigenschaften wird ein Maximum bei der Abhängigkeit der Blockcopolymer-Konzentration bestimmt. Im Gegensatz zur Bruchzähigkeit liegt das Maximum allerdings bei der Zugscherfestigkeit als auch beim Schälwiderstand bei 10 Gew.-% Elastomer. Verantwortlich hierfür sind vor allem die zusätzlichen anorganischen Füllstoffe in den Formulierungen, die die optimalen Konzentrationen verschieben. In Abbildung 101 ist der Verlauf für das unimodale System To1-2 (1:2_(w)) veranschaulicht.

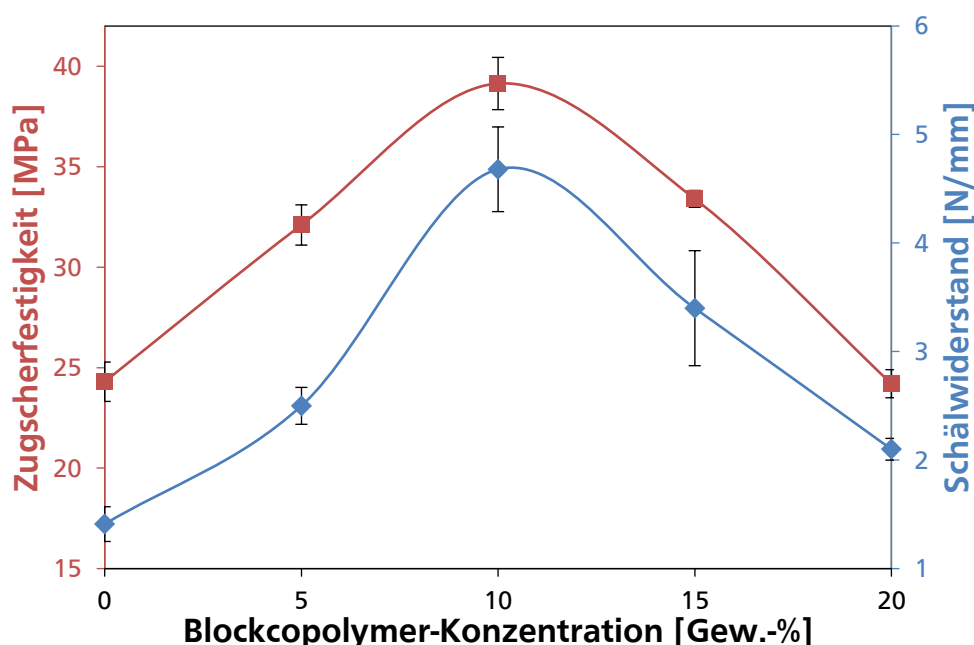
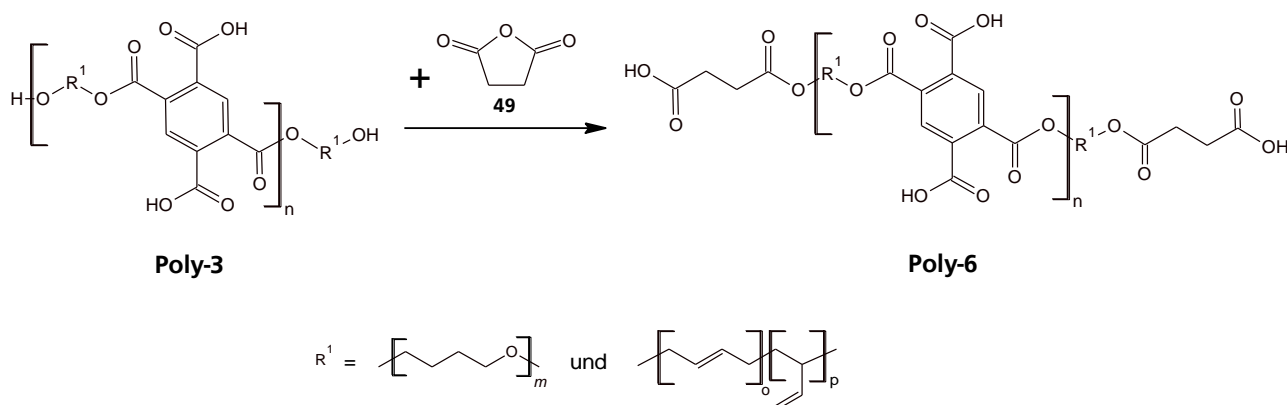


Abbildung 101: Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstands von der verwendeten Blockcopolymer-Konzentration des Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) im Epoxidharz 3.

4.6. Endgruppenmodifikation mit Bernsteinsäureanhydrid

Die Aushärtung der segmentierten Blockcopolymere auf Basis der anionische hergestellten HTPB's beinhaltet ein Problem. Die Migration der unmodifizierten HTPB kann bei der Herstellung der Materialien für die K_{1C}-Prüfkörper aufgrund der langsameren Aushärtung im Gegensatz zu den Klebverbindungen nicht vollständig vermieden werden. Eine Möglichkeit der Migration entgegenzuwirken ist eine zusätzliche Endgruppenmodifikation der segmentierten Blockcopolymere. Die Addition der verbliebenen Hydroxylgruppen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA) 49 lässt Carboxyl-terminierte Blockcopolymere resultieren (Schema 12).



Schema 12: Addition der verbleibenden Hydroxylgruppen von **Poly-3** an das BSA **49**. Ein Carboxyl-terminiertes Blockcopolymer **Poly-6** entsteht.

Durch die Carboxyl-Terminierung durch das BSA **49** werden alle vorhandenen Polymere zusätzlich mit einer reaktiven Endgruppe ausgestattet. Nach der Kettenverlängerung mit PMDA **42** verbleibende unmodifizierte HTPB, auf die die Migration hauptsächlich zurückzuführen ist, werden auf diese Weise dem Epoxidharz **3** gegenüber kompatibelisiert.

Die Endgruppenmodifikation mit BSA **49** wird am Beispiel der Blockcopolymere Dm1-2 (1:2_(w)) durchgeführt. Kontrolliert wird die Reaktion anhand der SZ und Viskosität. Zusätzlich wird die Restkonzentration an BSA am Ende der Reaktion mittels GPC überprüft. Es wird ein Anstieg der SZ von 42 auf 82 mg KOH/g sowie ein Anstieg der Viskosität von 62 Pas auf 122 Pas bestimmt. In den Chromatogrammen der GPC wird kein BSA **49** mehr detektiert. Ein geringer Anteil an BSA **49** setzt sich allerdings an der Reaktionswand als Feststoff ab, der nicht vollständig in die Reaktionslösung zurückgeführt werden kann. Der Feststoff wird mittels Aceton von der Reaktionswand gelöst und isoliert. Lediglich 0,7 % der anfänglichen Masse werden von der Reaktionswand isoliert. Eine unvollständige Addition von BSA **49** wird deshalb vernachlässigt.

Einen entscheidenden Einfluss nimmt die erhöhte SZ des Blockcopolymers Dm1-2 (1:2_(w)) vor allem auf die Präpolymerisation mit dem Epoxidharz **3**. Die höhere Funktionalität resultiert in einem geringeren Verhältnis der Carboxyl- zu den Epoxidgruppen. Kettenverlängerungen durch das difunktionelle Epoxidharz **3** werden daher verstärkt und höhere Molekularmassen bzw. Viskositäten der Präpolymere resultieren. Im Vergleich zur Präpolymerisation von Do1-2 (1:2_(w)) steigt die Viskosität der Präpolymere mit der zusätzlichen Endgruppenmodifikation von 50 auf 125 Pas an. Da auch die verbleibenden Ausgangspolymere nach der Blockcopolymerisation durch PMDA **42** mit Carbonsäuregruppen endterminiert werden, wird auch eine entsprechende Molekulargewichtszunahme des charakteristischen Signals von HTPB-2 bei ~16,2 mL beobachtet. Die GPC des Präpolymers Dm1-2 (1:2_(w)) wird dem Präpolymer Do1-2 (1:2_(w)) in Abbildung 102 gegenübergestellt.

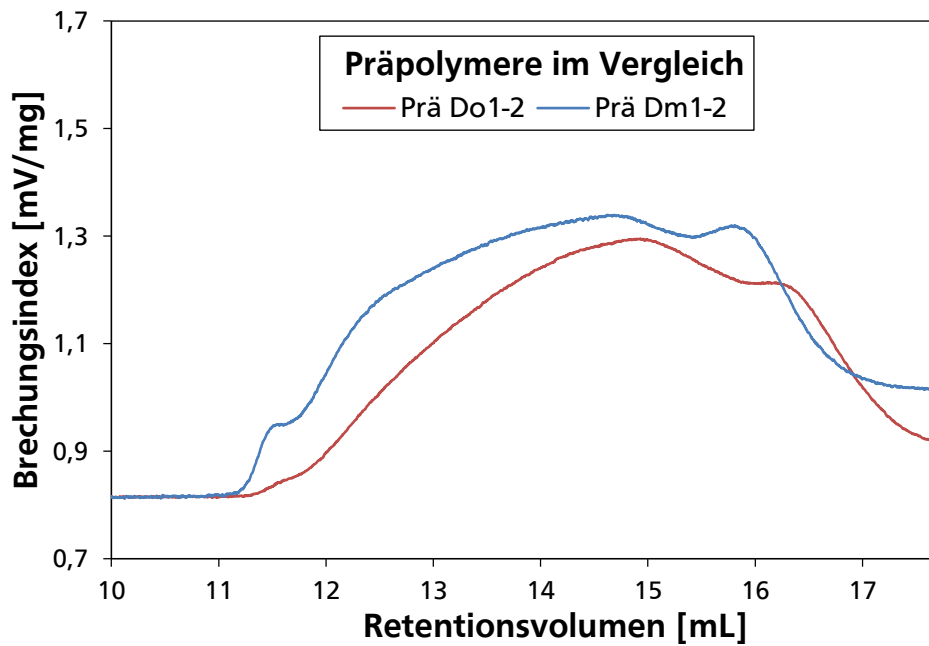


Abbildung 102: GPC's nach der Präpolymerisation von dem einfach verlängerten Blockcopolymer Do1-2 (1:2_(w)) im Vergleich zum endgruppenmodifizierten Dm1-2 (1:2_(w)). Die Signale des niedrigmolekularen Epoxidharzes **3** sind nicht dargestellt.

Die beiden segmentierten Blockcopolymere werden auf 10 Gew.-% im Epoxidharz **3** verdünnt und mit DICY **7** und Beschleuniger **43** ausgehärtet. Die Bruchzähigkeiten der beiden Materialien sind in gegenübergestellt. Es wird eine geringe Abnahme der Bruchzähigkeit festgestellt.

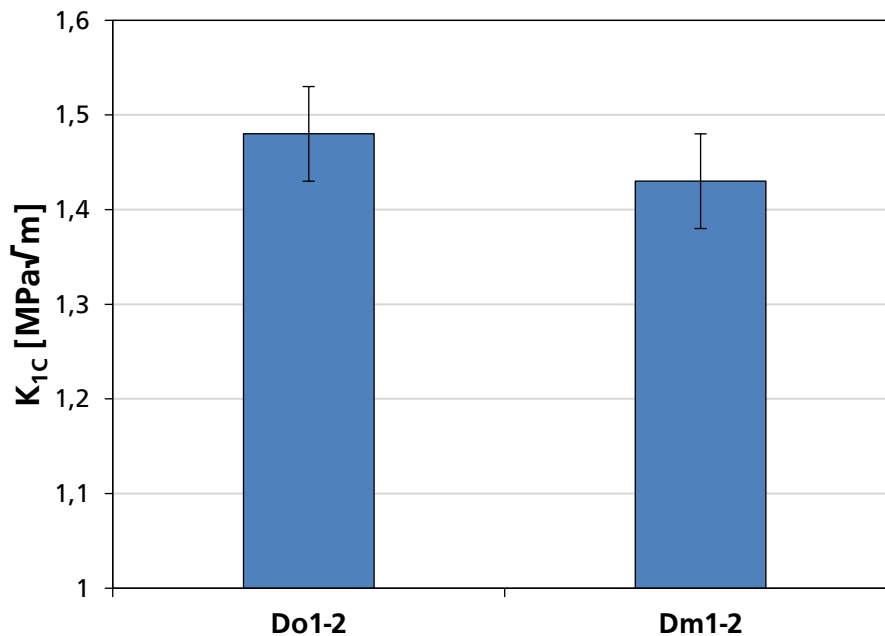


Abbildung 103: Bruchzähigkeiten der einfach verlängerten Blockcopolymere Db1-2 (1:2_(w)) mit und ohne Endgruppenmodifikation mit BSA **49**.

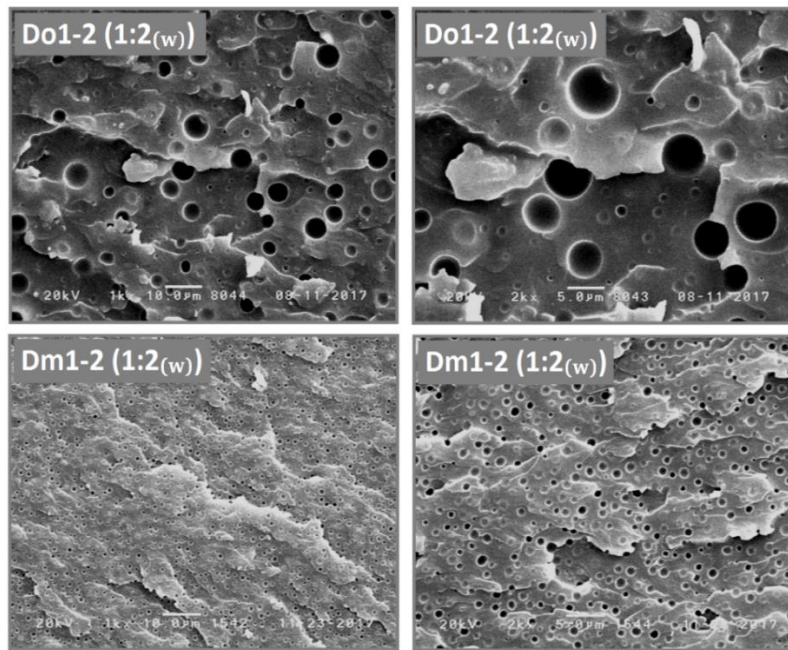


Abbildung 104: REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen modifizierter Epoxidharze mit den Blockcopolymeren Do1-2 (1:2_(w)) und Dm1-2 (1:2_(w)). Von den Bruchflächen werden jeweils mit einer 1000x (links) und 2000x (rechts) Vergrößerung dargestellt.

Die Endgruppenmodifikation durch das BSA 49 wirkt einer Migration der segmentierten Blockcopolymer entgegen. Die Materialien mit Dm1-2 (1:2_(w)) bilden keine klebrige Schicht mehr an der Oberfläche aus, ohne dabei die Bruchzähigkeit stark zu beeinflussen. In Abbildung 104 sind die REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen dargestellt. Die Endgruppenmodifikation des segmentierten Blockcopolymer Do1-2 (1:2_(w)) mit BSA 49 bewirkt einen Verlust der bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilung. Eine zusätzliche Carboxyl-Terminierung gleicht die Kompatibilität der entstehenden segmentierten Blockcopolymer weiter an, indem verbleibende unmodifizierte HTPB-2 bzw. weniger kompatible Blockcopolymer mit hohen HTPB-2-Anteilen weiter kompatibelisiert werden. Zusätzlich wird durch die verstärkte Kettenverlängerung während der Präpolymerisation einerseits das Molekulargewicht erhöht, andererseits wird die ausgehende bimodale Kompatibilität weiter angeglichen. Aus diesem Grund resultieren trotz der geringen PMDA-Konzentrationen die unimodalen Verteilungen bei dem System aus Dm1-2 (1:2_(w)).

4.7. Kinetische Untersuchungen der Phasenseparation

Die Phasenseparation während der Aushärtung der modifizierten Epoxidharze ist ein sehr sensibler Prozess, der stark von der Kinetik des Härtingsprozesses abhängt. Resultierende Morphologien werden durch die gewählte Härtungsgeschwindigkeit stark beeinflusst, können allerdings infolge dessen auch gesteuert werden. Der Einfluss der Kinetik des Härtingsprozesses wird am Beispiel des Blockcopolymers Xo1-2 (1:2_(w)) veranschaulicht. Die modifizierten Epoxidharze werden mit drei verschiedenen Heizraten von 90 auf 120 °C (0,5, 1,0, 1,5 K/min) gehärtet sowie drei verschiedene Temperzeiten bei 180 °C (0, 40, 120 min) ausgewählt. Die detaillierten Temperaturprogramme können im Experimentaltail Kapitel 6.4.1 (S. 141) eingesehen werden. Das Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) ermöglicht außerdem kinetische Untersuchungen basierend auf einem bimodalen System. Zusätzlich werden die Ergebnisse

mit einem präpolymerisierten CTBN-Addukt, dem Reinharz und dem Blockcopolymer PolyTHF-To1 ohne HTPB verifiziert.

Zuerst wird die Kinetik der Aushärtung und den verschiedenen Heizraten mit Hilfe der DSC-Analyse am Beispiel des Blockcopolymeres Xo1-2 (1:2_(w)) untersucht. Hierfür wird die Epoxidharzformulierung mit DICY 7, dem Harnstoffderivat **43** und dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) in der DSC auf 90 °C erwärmt und dann mit dem entsprechenden Temperaturprogramm auf 180 °C geheizt, um die abgegebene Reaktionsenthalpie sowie Härtungsgeschwindigkeit zu vergleichen. Die Reaktionsenthalpie erlaubt Rückschlüsse auf die Vernetzungsdichte der Epoxidmatrix. So können diese abhängig von der Härtungsgeschwindigkeit miteinander verglichen werden und mit Hilfe der T_G's auf Weichmachereffekte der gewählten Heizrate von 90 auf 120 °C zurückgeschlossen werden. In Abbildung 105 sind die DSC-Messungen der Aushärtungen von den modifizierten Epoxidharzen mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) und den verschiedenen Heizraten dargestellt. In den DSC-Messungen ist der Wärmefluss gegen die Zeit aufgetragen, um einen direkten Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit und -enthalpie ΔH_R zu gewährleisten.

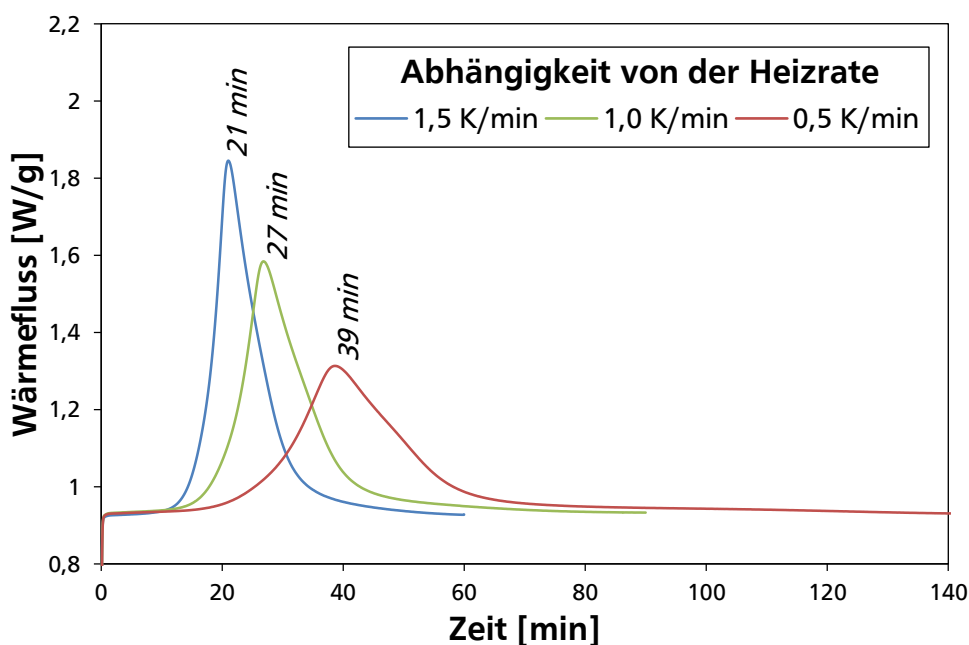


Abbildung 105: DSC-Messungen der Aushärtung von dem präpolymerisierten, auf 10 Gew.-% mit dem Epoxidharz **3** verdünnten Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) mit 6 phr DICY **7** und 2 phr Harnstoffderivat **43**. Die Messung wird von 90 °C auf 120 °C mit den verschiedenen Heizraten (0,5 K/min, 1,0 K/min, 1,5 K/min) und anschließend mit 1,5 K/min auf 180 °C durchgeführt.

Es werden keine signifikanten Unterschiede der Reaktionsenthalpie ΔH_R mit den gewählten Heizraten bestimmt. Alle drei Reaktionsenthalpien ΔH_R liegen bei 510 ± 5 J/g. Es sind daher vergleichbare Vernetzungsdichten der Epoxidmatrix zu erwarten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen weist deutliche Unterschiede auf. Aufgrund der schnelleren Temperaturanstiege mit den höheren Heizraten härten die Formulierungen erwartungsgemäß schneller aus. Die Differenzen können anhand der engeren Signale sowie der Verschiebung der Maxima von bis zu -18 min bestimmt werden.

Trotz vergleichbarer Vernetzungsdichten werden in den DMTA-Messungen für die einzelnen Heizraten verschiedene T_G (tan δ)'s bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 107 (S. 113) dargestellt. Aus der Abbildung resultiert durch die Erhöhung der Heizraten von 0,5 K/min auf 1,5 K/min ein Abfall der T_G

um 8 °C von 155 °C auf 147 °C. Die schnellere Aushärtung der Formulierungen verstärkt den Anteil an gelösten Xo1-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren in der Epoxidmatrix, da den Blockcopolymeren weniger Zeit zur Phasenseparation gegeben wird. Höhere Anteile an gelöstem Blockcopolymer setzen die T_G der Epoxidmatrix herab. Die verstärkten Weichmachereffekte mit steigenden Heizraten haben auch einen Einfluss auf die sich ausbildende Morphologie in den modifizierten Epoxidharzen. Mehr gelöste Blockcopolymere in der Epoxidmatrix lassen verringerte Volumenkonzentration der phasenseparierten Partikel in der Epoxidmatrix resultieren. In der Regel folgt daraus eine gleichzeitige Abnahme der Partikeldurchmesser mit steigender Härtungsgeschwindigkeit, da Partikelwachstum und -agglomeration während der Aushärtung eingeschränkt werden.^[61, 144] Für eine Betrachtung des Einflusses der Härtungsgeschwindigkeit auf die Morphologie werden die K_{1C}-Bruchflächen der ungetemperten Materialien im REM untersucht. Die grafischen Auftragungen der Partikeldurchmesser-Verteilungen für die drei verwendeten Heizraten sind in Abbildung 106 dargestellt. Erwartungsgemäß nehmen die Partikeldurchmesser mit steigender Heizrate ab. Bimodale Verteilungen bleiben erhalten.

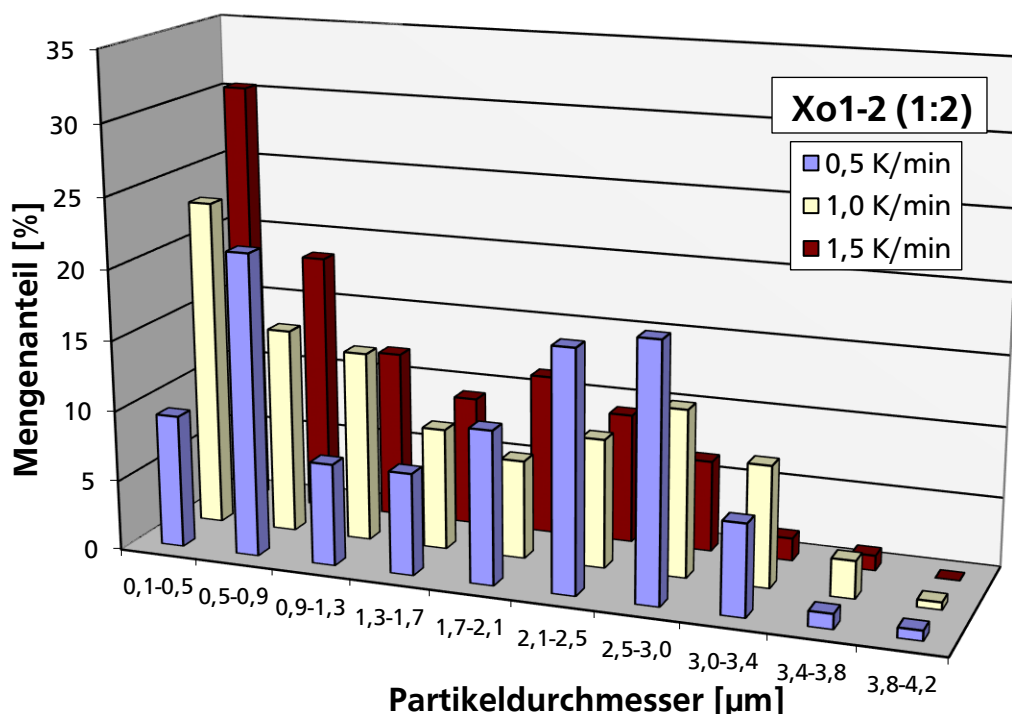


Abbildung 106: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchflächen für die drei verschiedenen Heizraten. Die Verteilungen sind für die Aushärtung mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) und einer Blockcopolymer-Konzentration von 10 Gew.-% dargestellt.

Nachdem die modifizierten Epoxidharze gehärtet sind und sich die entsprechende Morphologie ausgebildet hat, wird eine nachträgliche Einflussnahme auf diese eingeschränkt. Die duomere Struktur der gebildeten Epoxidmatrix erschwert die Bewegungen innerhalb des Netzwerks und ermöglicht einen Austausch lediglich an der Grenzfläche der Partikel. Dieser Einfluss soll im Folgenden anhand unterschiedlicher Tempervorgänge hinsichtlich thermischer sowie morphologischer Eigenschaften untersucht werden. Zur vollständigen Untersuchung werden hierfür zusätzlich drei verschiedene Temperezeiten (0, 40 und 120 min) der gehärteten Formulierungen mit Xo1-2 (1:2_(w)) ausgewählt. Der Einfluss des Temperns wird am Beispiel der Heizraten 0,5 K/min und 1,5 K/min untersucht. Die Tempertemperatur nach der Aushärtung beträgt 180 °C. Sie liegt somit über der T_G der Epoxidmatrix und soll so einen Austausch zwischen den Phasen verstärken. Zunächst werden nach jedem einzelnen

Temperschnitt DMTA-Messungen der Materialien zur Bestimmung der T_G durchgeführt. Die Ergebnisse der T_G ($\tan \delta$)'s sind in Abbildung 107 dargestellt. Wie schon im Absatz vorher verdeutlicht, fallen die T_G 's mit niedrigeren Heizraten tendenziell höher aus. Das Tempern hat keinen signifikanten Einfluss auf die T_G 's der gehärteten Materialien. Starke Veränderungen des Epoxidnetzwerks sind daher nicht zu erwarten.

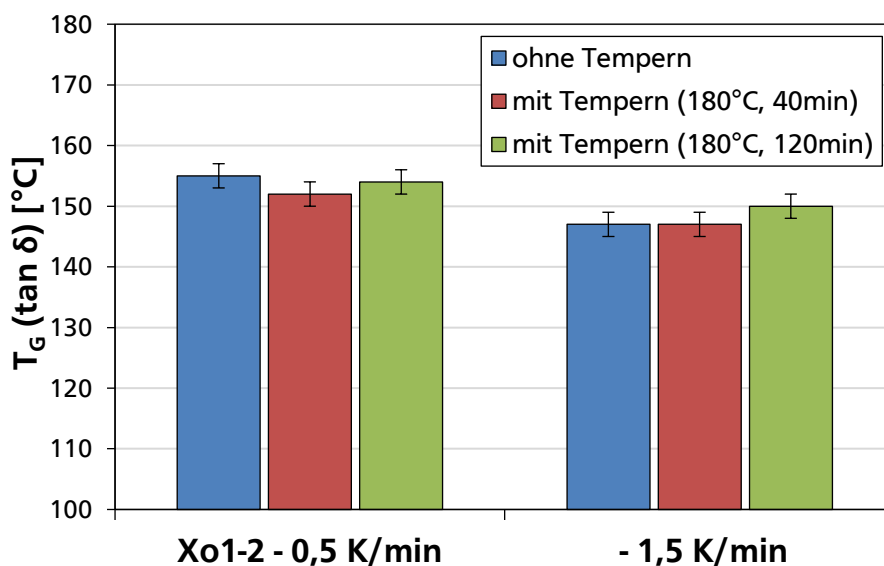


Abbildung 107: T_G ($\tan \delta$)'s der gehärteten Epoxidharzformulierungen mit der Heizrate 0,5 K/min und 1,5 K/min sowie dem entsprechenden Tempern bei 180 °C. Das Epoxidharz **3** ist mit dem auf 10 Gew.-% verdünnten, präpolymerisierten Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)), 6 phr DICY **7** und dem Harnstoffderivat **43** gehärtet.

Morphologische Abhängigkeiten der Temperzeit können in Abbildung 108 nachvollzogen werden. Die Partikeldurchmesser-Verteilungen für die modifizierten Epoxidmaterialien mit verschiedenen Temperzeiten sind dargestellt. Trotz der ausgehärteten Epoxidmatrix wird ein geringer Einfluss des Temperns auf die Morphologie beobachtet. Die bimodale Partikeldurchmesser-Verteilung des Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) bleibt auch nach dem Tempern erhalten. Der Anteil an größeren Partikeln in der Verteilung nimmt mit steigender Temperzeit ab. Je länger das Tempern durchgeführt wird, desto stärker wird dieser Effekt. Zusätzlich ist ein Rückgang der Kavitäten in den großen Partikeln zu beobachten.

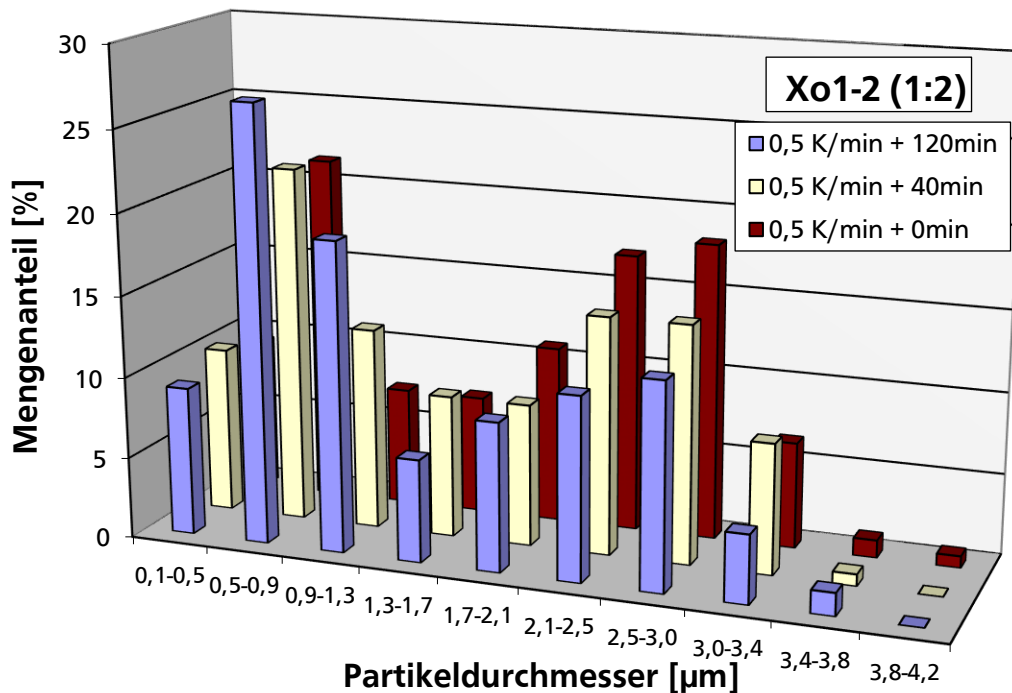


Abbildung 108: Partikeldurchmesser-Verteilungen aus den REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchflächen der verschiedenen Temperzeiten. Die Verteilungen sind für die Aushärtung mit der Heizrate von 0,5 K/min unter Verwendung des Blockcopolymers Xo1-2 (1:2_(w)) dargestellt. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Abschließend werden die erhaltenen Ergebnisse der verschiedenen Härungsparameter und dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) den resultierenden Leistungsfähigkeiten gegenübergestellt. Als Kriterium der Leistungsfähigkeit wird die Bruchzähigkeit der Materialien ausgewählt. Angewendete Härungsparameter werden außerdem auf das Reinharz sowie einem präpolymerisierte CTBN-Addukt übertragen und die Beobachtungen verifiziert. In Abbildung 109 sind die K_{1C} -Werte für die Formulierungen mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) und den jeweiligen Härungsparametern dargestellt. Aus der Abbildung wird ein starker Einfluss der Härungsparameter auf die Bruchzähigkeit festgestellt. Schnellere Härungsgeschwindigkeiten mit geringeren Partikeldurchmessern zeigen bessere Bruchzähigkeiten, wohingegen die Verlängerung der Temperzeit durch ein Maximum verläuft. Die besten Ergebnisse mit allen drei Heizraten werden mit einer Temperzeit von 40 min erreicht. Höhere Temperzeiten bewirken einen starken Abfall der Bruchzähigkeit. Dieser Abfall kann nur zu einem geringen Anteil auf eine Veränderung der Epoxidmatrix zurückgeführt werden, da die T_G ($\tan \delta$)'s (Abbildung 107, S. 113) sowie Bruchzähigkeiten (Abbildung 110, links) der Reinharze keine signifikanten Unterschiede bei erhöhten Temperzeiten aufzeigen. Die verbesserten Bruchzähigkeiten durch das 40-minütige Tempern bei der Verwendung des Blockcopolymers Xo1-2 (1:2_(w)) werden deshalb auf eine verbesserte Phasenvermittlung zwischen den Partikeln und der Epoxidmatrix zurückgeführt. Unterstützt wird diese Erkenntnis außerdem durch den Verlauf der Bruchzähigkeiten mit dem CTBN-Addukt (Abbildung 110, rechts). Auch hier wird ein Maximum der Bruchzähigkeit bei einer Temperzeit von 40 min bestimmt, ohne dabei einen signifikanten Einfluss auf die Epoxidmatrix zu erkennen.

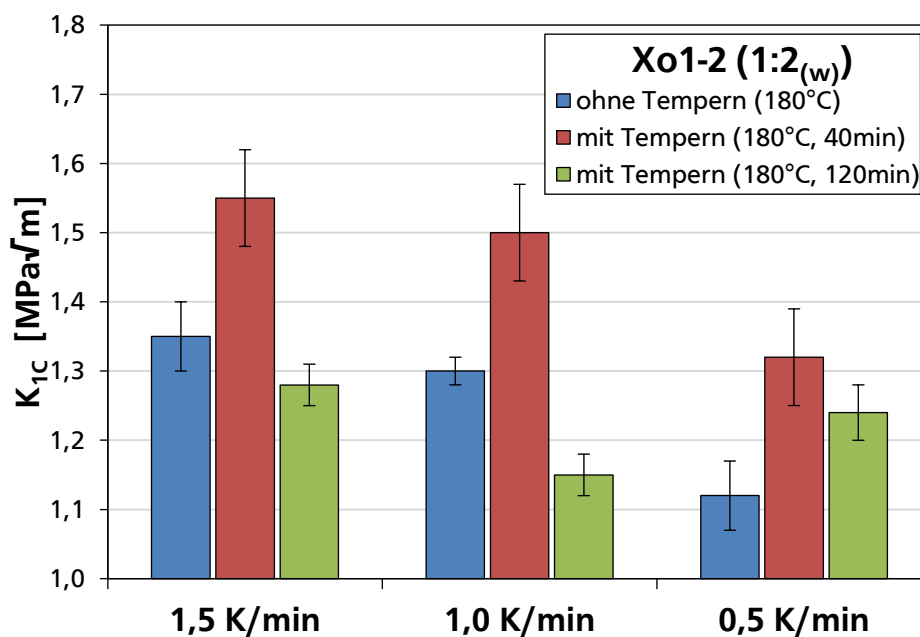


Abbildung 109: Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidmaterialien mit den verschiedenen Heizraten und Temperzeiten unter Verwendung des Blockcopolymers Xo1-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt in allen Formulierungen 10 Gew.-%.

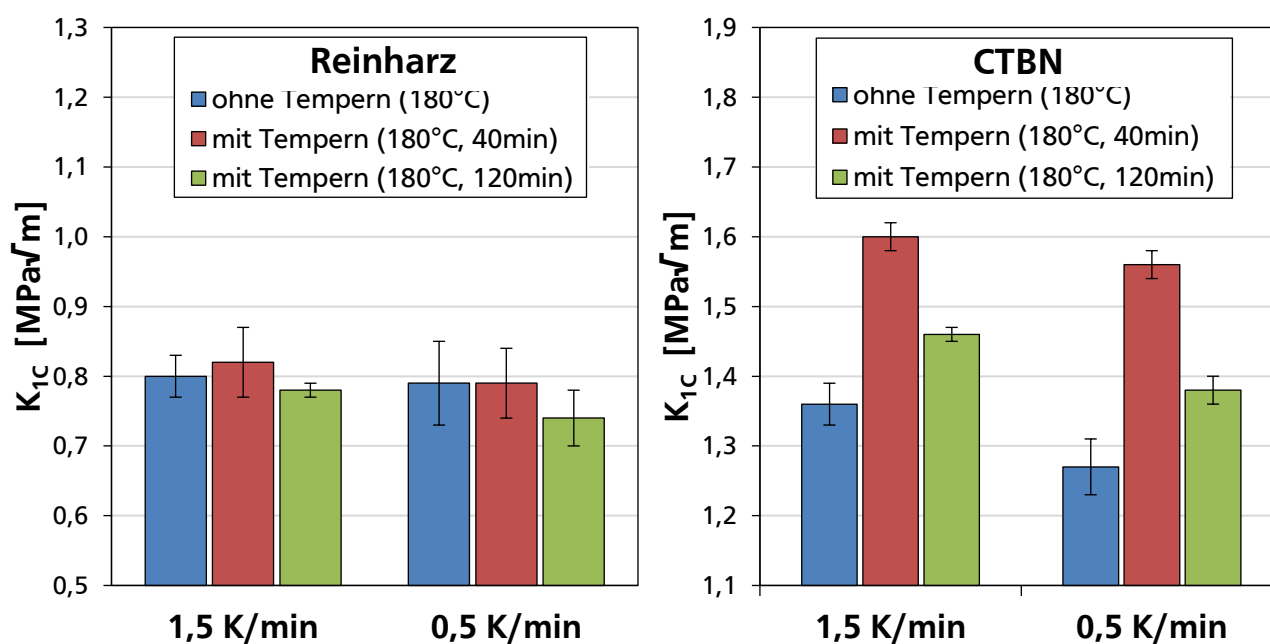


Abbildung 110: Bruchzähigkeiten der Epoxidmaterialien mit den verschiedenen Heizraten und Temperzeiten von dem Reinharz (links) und unter Verwendung des präpolymerisierten CTBN-Addukts als Toughener-Additiv (rechts) im Vergleich. Die CTBN-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Interessant ist der Abfall der Bruchzähigkeit bei einer Temperzeit über 40 min, der sowohl bei dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) als auch bei dem CTBN-modifizierten Epoxidharz zu beobachten ist. Beide Toughener-Typen beinhalten ungesättigte Butadien-Strukturen, die durch eine geringe Temperaturstabilität gekennzeichnet sind. Thermische Zersetzungs- und Additionsreaktionen der Doppelbindungen können daher eine mögliche Ursache für die abnehmende Bruchzähigkeit sein. Aus diesem Grund werden die durchgeführten Untersuchungen auf ein Blockpolymer übertragen, das

leidlich auf PolyTHF-Strukturen basiert und kein HTPB enthält. Ausgewählt wird das PolyTHF-To1. Die entsprechenden Bruchzähigkeiten für die einzelnen Tempervorgänge sind in Abbildung 111 für die Heizrate von 1,5 K/min dargestellt. Längere Temperzeiten führen bei den Materialien auch bei Temperzeiten über 40 min zu einer verbesserten Bruchzähigkeit. Die abnehmenden Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidharze mit Xo1-2 (1:2_(w)) und dem CTBN-Addukt werden deshalb auf thermische Instabilitäten der Butadien-basierten Strukturen zurückgeführt.

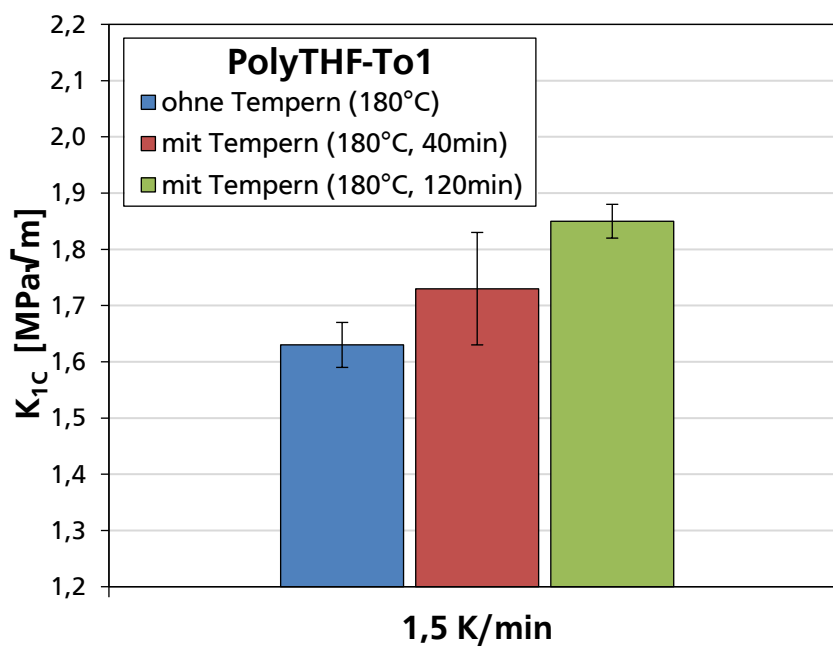


Abbildung 111: Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidmaterialien mit der Heizrate von 1,5 K/min und den verschiedenen Temperzeiten unter Verwendung des Blockpolymers PolyTHF-To1. Die Blockpolymer-Konzentration in den drei Formulierungen beträgt in allen Formulierungen 10 Gew.-%.

4.8. Abhängigkeit der Klebverbindungen von den anorganischen Füllstoffen

Die Zugabe der anorganischen Füllstoffe zu den Formulierungen der Klebverbindungen ist zum einen für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse notwendig. Durch die Füllstoffe können gewünschte Eigenschaftsprofile (Viskosität, Thixotropie, Dicke der Klebverbindung) eingestellt werden, die einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Klebverbindung haben. Zum anderen werden ausgewählte, anorganische Füllstoffe auch industriell für eine Verbesserung der Klebverbindung genutzt. Gleichzeitig wird daher auch eine Anwendbarkeit in den hybriden Klebstoffen verifiziert. Mögliche Auswirkungen anorganischer Füllstoffe sind im Kapitel 2.2.4 (S. 23) beschrieben. Der Einfluss der verwendeten Füllstoffe wird am Beispiel To1-2 (1:2_(w)) veranschaulicht, dessen Klebeigenschaften im Vergleich zu den anderen Blockcopolymeren am effizientesten war.

Zuerst wird der Einfluss der Calciumcarbonat- (CaCO₃-) Konzentration in den Klebverbindungen untersucht. Bei dem CaCO₃ handelt es sich um fein verteilte Kristalle, deren Größenverteilung im Nanometer-Bereich liegt. Eine homogene Verteilung der anorganischen Füllstoff-Partikel kann aus diesem Grund vorausgesetzt und Hohlräume in den Klebschichten ausgeschlossen werden. CaCO₃ wird in Klebverbindungen in der Regel als Rheologie-Modifizier eingesetzt. Aus der Zugabe resultieren höhere Viskositäten in den Epoxidharzformulierungen, die ein einfacheres Handling ermöglichen. In Abbildung 112 sind die Klebeigenschaften mit den verschiedenen CaCO₃-Konzentrationen dargestellt.

Die Zugscherfestigkeiten werden durch die Zugabe der anorganischen Füllstoffe verbessert, wohingegen der Schälwiderstand niedrigere Werte erreicht. Es wird ein entgegengesetzter Verlauf der Zugscherfestigkeit und des Schälwiderstand für die CaCO_3 -Konzentration bestimmt.

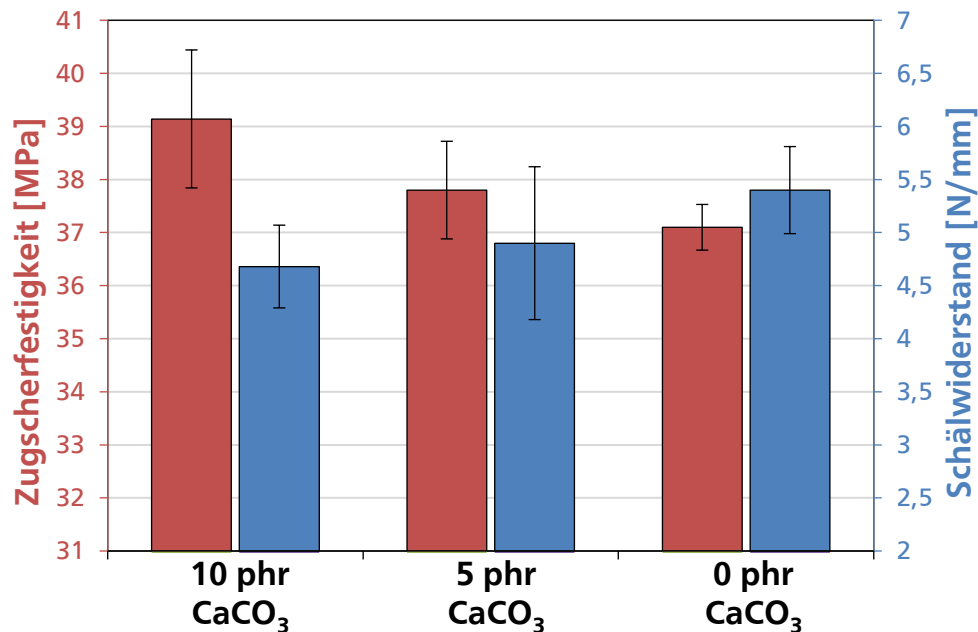


Abbildung 112: Einfluss der CaCO_3 -Partikel auf die Zugscherfestigkeit und den Schälwiderstand unter Verwendung des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Weiterhin wird den Klebverbindungen pyrogenes Siliciumdioxid (SiO_2) zugegeben. Es handelt sich um ein kolloidales Material, das aus amorphen Silicium-Partikeln besteht. Zusätzlich werden die aggregierten Partikel für eine hydrophobe Oberfläche mit einem Siliconöl behandelt. Das pyrogene SiO_2 wird in Klebverbindungen in der Regel aufgrund des Verdickungs- und Thixotropie-Effekts verwendet. Es werden wieder drei verschiedene Füllstoffkonzentrationen für die Untersuchung ausgewählt. In Abbildung 113 ist der Verlauf der Klebeigenschaften für die verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Der Einfluss der Silicium-Partikel auf die Zugscherfestigkeit und den Schälwiderstand ist gravierend. Ohne die Verwendung der Silicium-Partikel sinkt die Zugscherfestigkeit um mehr als 25 % von 39 MPa auf 29 MPa sowie der Schälwiderstand um mehr als 50 % von 4,7 N/mm auf 2,3 N/mm. Da durch die Zugabe von CaCO_3 und den Glaskugeln gleiche Klebeflächen und -dicken gewährleistet sind, wird ein zusätzlicher Toughening-Effekt durch das pyrogene SiO_2 in Kombination mit den Blockcopolymeren nachgewiesen, der sich stark auf die Leistungsfähigkeit der Klebverbindungen auswirkt.

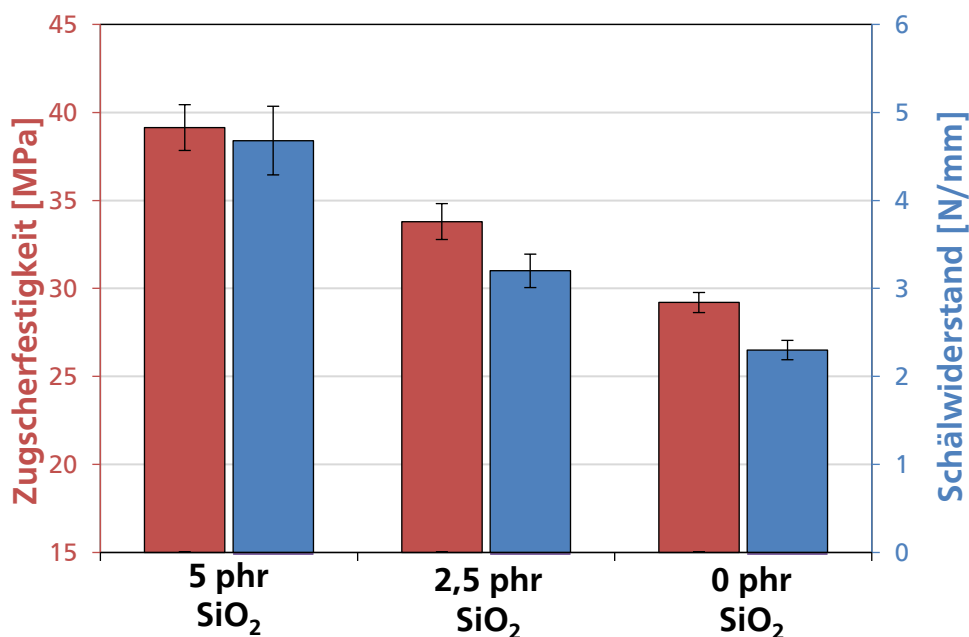


Abbildung 113: Einfluss der pyrogenen SiO₂ auf die Zugscherfestigkeit und den Schälwiderstand unter Verwendung des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Abschließend wird auch der Einfluss der Glaskugeln in den Klebverbindungen untersucht. Die Glaskugeln werden in geringen Konzentrationen von 1 phr eingesetzt, um für vergleichbare Dicken der Klebverbindung zu sorgen. Es werden Glaskugeln ausgewählt, die durch eine definierte Teilchengröße gekennzeichnet sind. Die verwendeten Glaskugeln besitzen eine Teilchengröße zwischen 0,1 und 0,2 mm. In Abbildung 114 sind die Ergebnisse mit den beiden Glaskugel-Konzentrationen dargestellt. Ohne die Verwendung der Glaskugeln wird eine starke Abnahme der Klebeeigenschaften beobachtet. Toughening-Effekte in hybriden Systemen durch die Kombination von Glaskugeln und Elastomeren ist in der Literatur beschrieben^[18], zusätzlich wird allerdings ohne Glaskugeln die Dicke der Klebefläche beeinflusst. Bei der Betrachtung des Abstands zwischen den beiden Substraten mit und ohne Glaskugeln werden deutliche Unterschiede festgestellt. Die Dicke der Klebefläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kennwerte, wodurch die Veränderung der Klebeeigenschaften verursacht werden kann. Weiterhin bewirkt die geringere Dicke Hohlräume in den Klebeflächen, die ausschließlich bei den Klebverbindungen ohne Glaskugeln zu beobachten sind. In Abbildung 115 sind die Hohlräume am Beispiel der Zugscherfestigkeits-Prüfkörper ohne die Verwendung der Glaskugeln im Vergleich gezeigt. Die Hohlräume werden durch eine sichtbare Metalloberfläche in den Bruchflächen der Klebverbindungen charakterisiert.

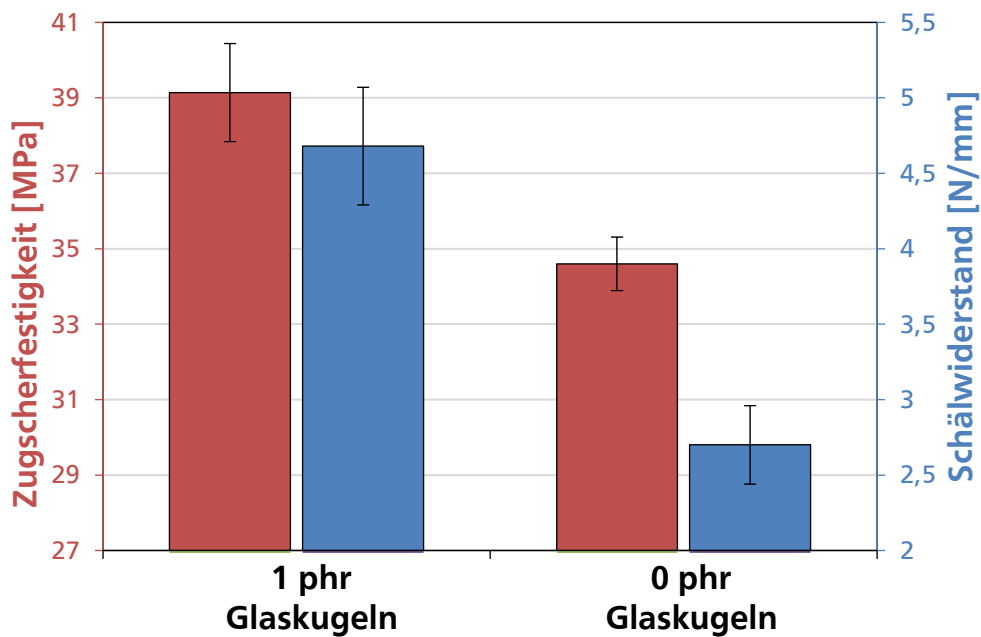


Abbildung 114: Einfluss der Glaskugeln auf die Zugscherfestigkeit und den Schälwiderstand unter Verwendung des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)). Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

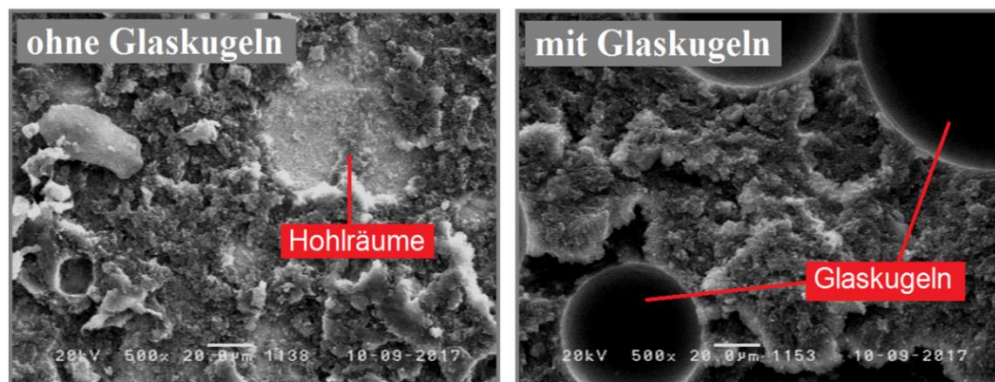


Abbildung 115: Veranschaulichung der entstehenden Hohlräume ohne die Verwendung von Glaskugeln am Beispiel der REM-Aufnahmen der T-Schälprüfkörper mit To1-2 (1:2_(w)). Links sind die Prüfkörper ohne Glaskugeln dargestellt und rechts mit Glaskugeln.

4.9. Vergleich der Klebeeigenschaften mit endgruppenmodifizierten Toughenern

Die Leistungsfähigkeit der modifizierten Epoxidharze mit den entwickelten segmentierten Blockcopolymeren zeigt vor allem in den Klebeeigenschaften herausragende Werte. Für eine bessere Einschätzung der Ergebnisse werden deshalb die Vor- und Nachteile gegenüber endgruppenmodifizierten Toughenern aufgezeigt. Als Standard-Toughener haben sich in der Literatur^[18, 20, 21] die CTBN-Kautschuke aufgrund ihres ausbalancierten Eigenschaftsprofils etabliert. Weiterhin sind vor allem Polyurethan- (PU-) Polymere basierend auf Polyalkylenglykolen bzw. HTPB mit blockierten Isocyanat-Endgruppen in Klebverbindungen stark vertreten.^[143] Aus diesem Grund werden die Blockcopolymere den beiden Polymertypen anhand zwei kommerzieller Toughener gegenübergestellt. Es handelt sich hierbei um ein präpolymerisiertes CTBN-Addukt **Poly 6** ($M_n = 3150 \text{ g/mol}$, %_{ACN} = 26) und ein PU-Polymer **Poly 7** mit einem PolyTHF-Rückgrat und einer blockierten Isocyanat-Endgruppe auf

Basis eines Harnstoffderivats. Zusätzlich soll bei den Blockcopolymeren der Vorteil der zwischen den Polymerblöcken vorliegenden reaktiven Gruppen aufgezeigt werden. Hierfür wird das mit BSA 49 endgruppenmodifizierte Präpolymer Mm1-2 (1:2_(w)) ohne zusätzliche Kettenverlängerung durch PMDA 42 synthetisiert. Für eine Vergleichbarkeit wird die Präpolymerisation auch mit einem deutlichen Überschuss an Epoxidharz 3 von 1:4_(w) durchgeführt. Die Grundstrukturen der beschriebenen Polymere sind in Abbildung 116 dargestellt. Bei den Blockcopolymeren werden für den Vergleich zwei der To1-2-Systeme ausgewählt, die bei den Klebverbindungen die besten Ergebnisse erzielt haben. Als HTPB-2-Konzentration wird ein 1:2_(w)- und 1:4_(w)-Verhältnis ausgewählt. Die Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände der modifizierten Epoxidharze 3 mit den fünf Toughener sind in Abbildung 117 im Vergleich zum Reinharz dargestellt.

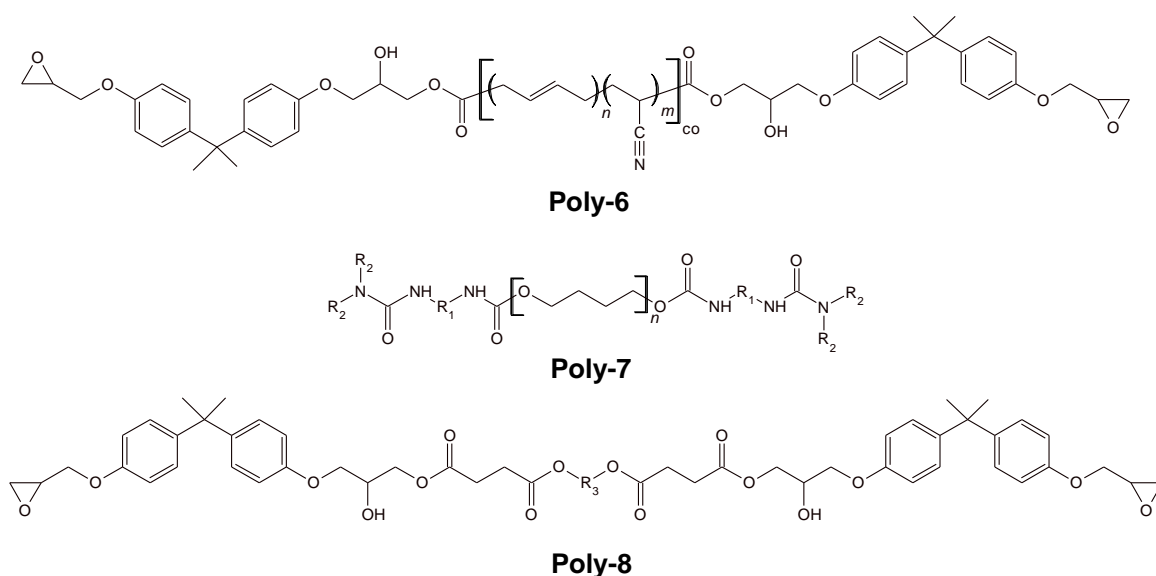


Abbildung 116: Verwendete Toughener für den Vergleich mit den Blockcopolymeren. **Poly-8** zeigt die Grundstruktur von Mm1-2 (1:2_(w)). Der Rest R₃ basiert entsprechend auf HTPB-2 und PolyTHF-1000 in einem Verhältnis von 1:2_(w).

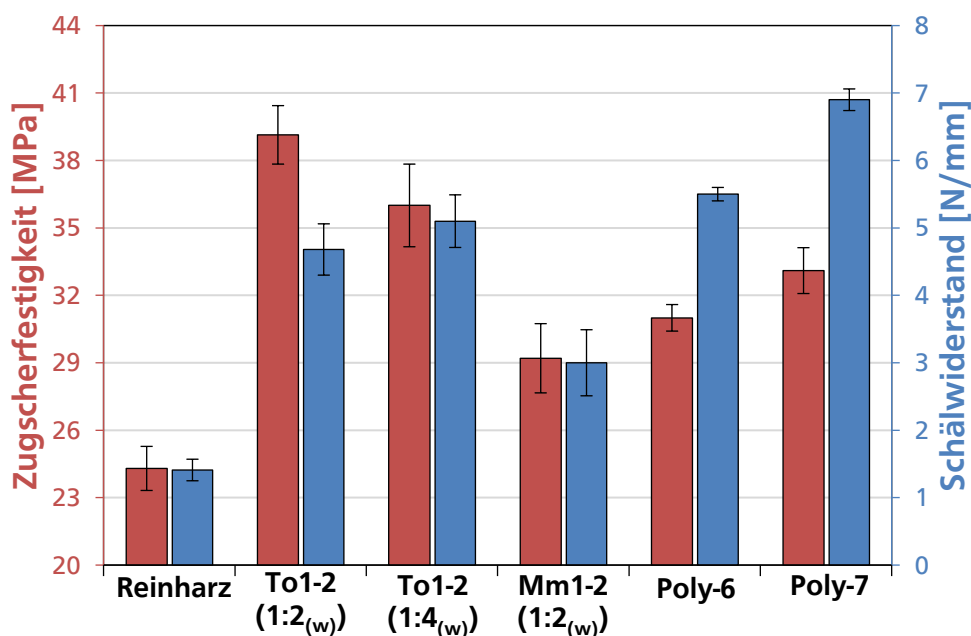


Abbildung 117: Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände der modifizierten Epoxidharze im Vergleich zum Reinharz gehärtet mit DIC 7 und 43.

Der Zusatz der verwendeten Toughener weist in allen Fällen eine Steigerung im Vergleich zum Reinharz auf. Die modifizierten Epoxidharze mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) erreichen die besten Zugscherfestigkeiten mit einem Wert von 39,1 MPa. Bei den Schälwiderständen hingegen fallen die Werte für die kommerziellen Toughener besser aus. Vor allem das Polymer **Poly-7** auf Basis der Harnstoffderivat-Endgruppen überzeugt mit einem sehr guten Wert von 6,9 N/mm. Die synthetisierten Blockcopolymere erreichen bei dem Schälwiderstand lediglich 5,1 N/mm im Fall von To1-2 (1:4_(w)). Der Vorteil der zwischen den Polymersegmenten funktionalisierten Blockcopolymere gegenüber dem endgruppenmodifizierten Mm1-2 (1:2_(w)) wird anhand der starken Unterschiede in den Klebeigenschaften deutlich. Die Blockcopolymere über die Kettenverlängerung mit PMDA **42** weisen sowohl bessere Zugscherfestigkeiten als auch bessere Schälwiderstände auf.

Weiterhin werden die Weichmachereffekte der verschiedenen Systeme untersucht. Hierfür werden DSC-Messungen zur Bestimmung der T_G durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Um lediglich die Weichmachereffekte der Toughener auf die Epoxidmatrix zu untersuchen, werden die Formulierungen ohne die anorganischen Füllstoffe vorbereitet. So kann der Einfluss der Toughener auf die Epoxidmatrix besser untersucht werden. In Abbildung 118 sind die T_G 's der ausgehärteten Formulierungen mit den verschiedenen Toughenern und dem Reinharz dargestellt.

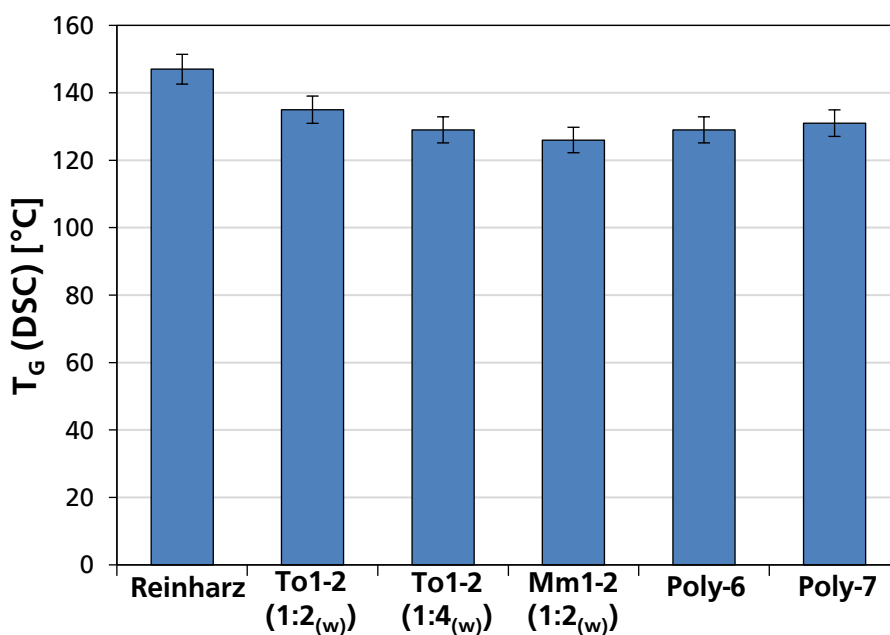


Abbildung 118: T_G 's der ausgehärteten Formulierungen mit 6 phr DICY **7**, 2 phr **43** und 10 Gew.-% Toughener-Anteil.

Alle verwendeten Toughener lassen signifikante Reduzierungen der T_G erkennen, die auf die erwähnten Weichmachereffekte zurückzuführen sind. Im Vergleich zu den kommerziellen **Poly-6** und **Poly-7** wird unter Verwendung des Blockcopolymers To1-2 (1:2_(w)) der höchste T_G beobachtet. Der steigende Anteil an PolyTHF-1000 im Blockcopolymer To1-2 (1:4_(w)) hat einen stärkeren Einfluss auf die resultierende T_G der modifizierten Epoxidharze. Zwischen dem Blockcopolymer To1-2 (1:4_(w)) und **Poly-6** sowie **Poly-7** sind deshalb keine signifikanten Unterschiede in den T_G 's der Materialien zu erkennen. Das Material mit dem Polymerblend Mm1-2 (1:2_(w)) besitzt stärker ausgeprägte Weichmachereffekte. Da mit dem präpolymerisierte Mm1-2 (1:2_(w)) keine vorausgehende Blockcopolymerisation durchgeführt wird, sind die endgruppenmodifizierten PolyTHF-1000-Polyole nur zu einem geringen Anteil durch die Kettenverlängerung während der Präpolymerisation an das HTPB-2 gebunden. Zusätzlich erhöhen sich

die durchschnittlichen Molekulargewichte der PolyTHF-Strukturen weniger, wodurch die stärkeren Weichmachereffekte zu erklären sind. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen allerdings nicht gravierend. Erwähnenswert ist die resultierende Morphologie des modifizierten Epoxidharz **3** mit Mm1-2 (1:2_(w)). Obwohl nur sehr wenige Blockcopolymere von PolyTHF-1000 und HTPB-2 durch die Kettenverlängerung mit dem difunktionellen Epoxidharz **3** während der Präpolymerisation entstehen, ist der bimodale Charakter von Mm1-2 (1:2_(w)) nicht in der Morphologie der Bruchflächen zu erkennen. Die Endgruppenmodifikation der verschiedenen kompatiblen Polymerrückgrate mit dem BSA **49** und die folgende Präpolymerisation der Carbonsäuregruppen lässt unimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 2,6 μm resultieren. In Abbildung 119 sind REM-Aufnahmen der K_{1C}-Bruchfläche für das mit Mm1-2 (1:2_(w)) modifizierte Epoxidharz **3** zur Veranschaulichung dargestellt. Auch bei der 5000x Vergrößerung sind nur sehr wenige sehr kleine Partikel zu erkennen.

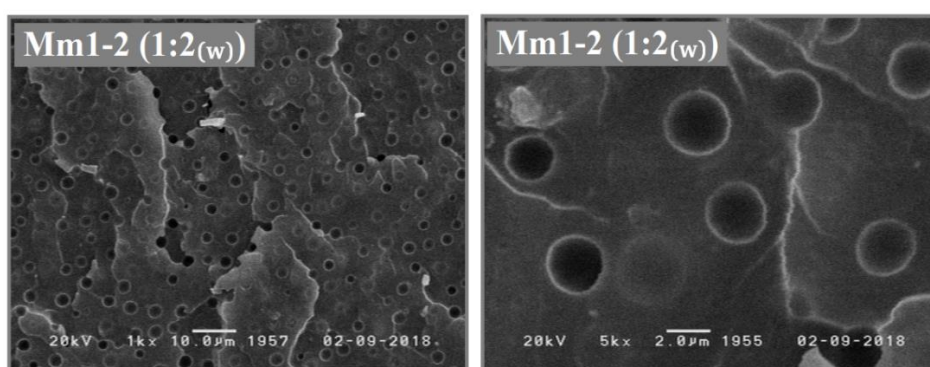


Abbildung 119: REM-Aufnahme der K_{1C}-Bruchfläche des mit Mm1-2 (1:2_(w)) modifizierten Epoxidharz **3** und einer 1000x (links) sowie 5000x Vergrößerung (rechts).

4.10. Auswahl weiterer Polymertypen für die Synthese der segmentierten Blockcopolymere

Die Struktur und Kompatibilität der Ausgangspolyole für die Synthese der segmentierten Blockpolymere können ebenfalls variiert und so weiter angepasst werden. Zuerst wird hierfür das PolyTHF durch ein PolyE auf Basis von ϵ -Caprolacton ($M_n=1000$ g/mol) ausgetauscht und mit HTPB-2 und PMDA **42** blockcopolymerisiert. Der Polyester (PolyE) auf Basis von ϵ -Caprolacton besitzt eine bessere Kompatibilität als das PolyTHF zum Epoxidharz **3**, erschwert allerdings aufgrund der höheren Polarität eine Löslichkeit mit dem HTPB-2 während der Blockcopolymerisation. Vor der Zugabe von PMDA **42** bei 140 °C ist immer noch eine vergleichsweise hohe Trübung (-) der Polyol-Mischungen von HTPB-2 und den PolyE zu beobachten, die ähnlich wie bei der Synthese der Blockcopolymere auf Basis von HTPB-1 und -3 eine Addition des HTPB-2 erschwert. Nach Zugabe von PMDA **42** und vollständiger Addition verstärkt sich diese Trübung weiter und ein milchiges Produkt (--) entsteht. Diese Trübung weist ebenfalls auf eine unzureichende Addition des HTPB-2's hin. Mittels GPC wird die geringere Addition von HTPB-2 nachgewiesen. In Abbildung 120 ist der Reaktionsverlauf anhand der GPC für das Blockcopolymer Do1_{PE}-2 (1:2_(w)) dargestellt.

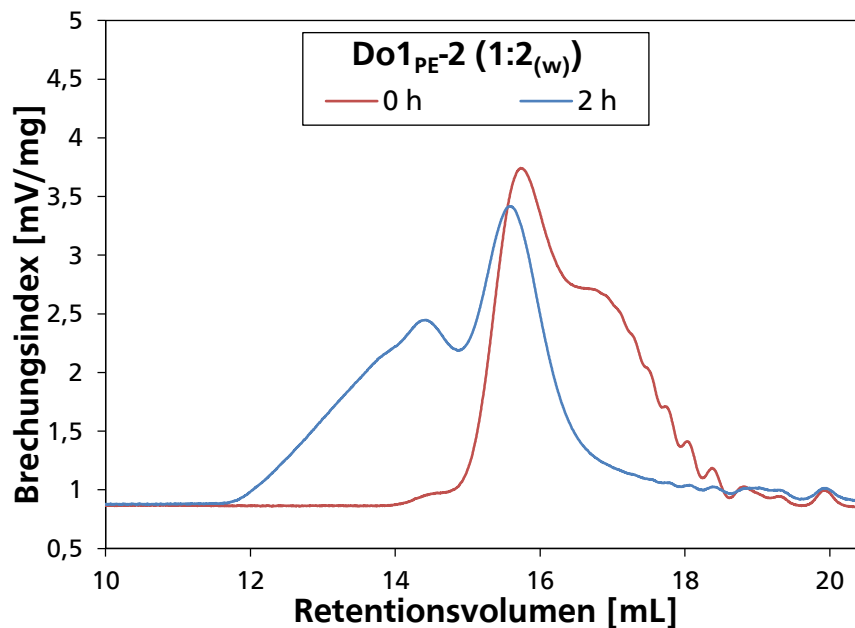


Abbildung 120: GPC-Diagramm der Blockcopolymerisation von Do1PE-2 (1:2_(w)). Die hohe Restkonzentration von HTPB-2 ist zu erkennen.

Aufgrund der geringen Addition von HTPB-2 bzw. der hohen Restkonzentration an HTPB-2 wird für die Untersuchung der Blockcopolymeren mit den Polyestern eine höhere PolyE- und PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren gewählt, so dass geringere Restkonzentrationen von HTPB-2 verbleiben. Hierfür werden PolyE-Konzentrationen von 1:4_(w) sowie eine PMDA-Konzentration von X (1,5-fache Kettenverlängerung) gewählt. Zusätzlich wird PolyE-1000 und -2000 verwendet. Die GPC-Diagramme sind für beide Blockcopolymerisationen in Abbildung 121 dargestellt sowie wichtige Kenndaten aller Blockcopolymeren mit PolyE und HTPB-2 in Tabelle 17 (S. 125) zusammengefasst.

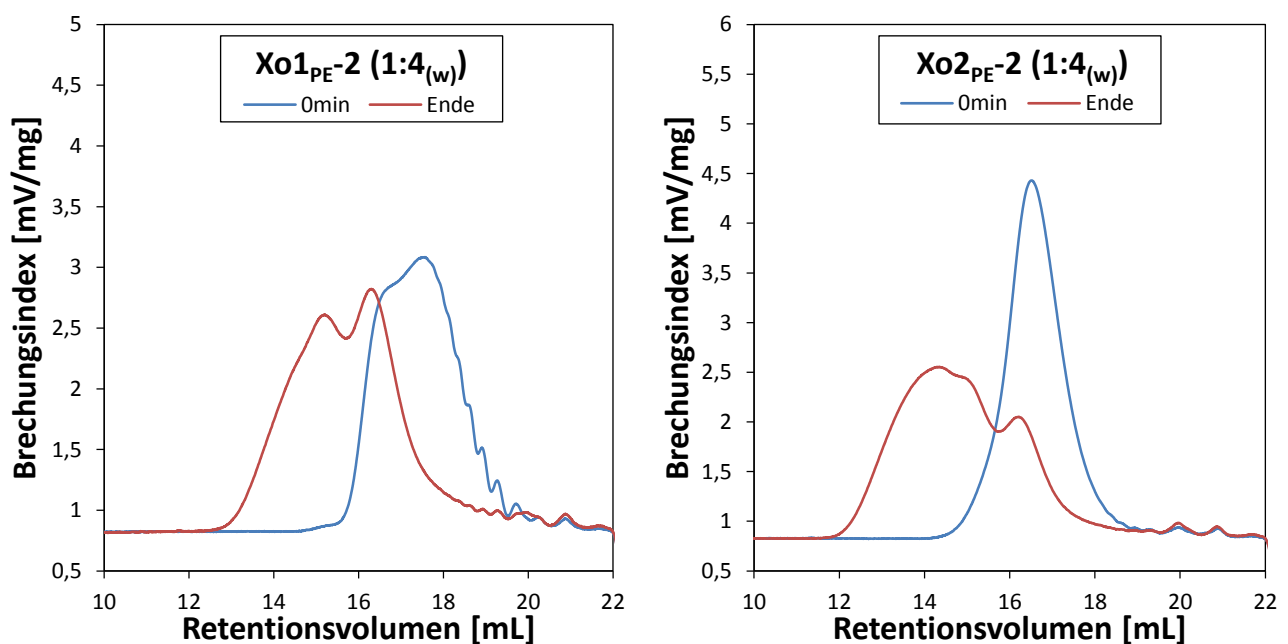


Abbildung 121: GPC-Diagramme der Blockcopolymerisation von XoXPE-2 (1:4_(w)).

Die GPC-Diagramme in Abbildung 121 lassen auf eine geringere Restkonzentration von HTPB-2 schließen, wobei die Bestimmungen der Restkonzentrationen aufgrund der ähnlichen Maxima und dn/dc 's fehlerbehaftet sind. Trotz der höheren PMDA- und PolyE-Konzentration bleiben weiterhin mit beiden PolyE's starke Trübungen in den Blockcopolymeren erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von PolyE und HTPB-2 ist von einer verstärkten Ausbildung von PolyE- und HTPB-2-Homoblockpolymeren auszugehen, die zu den starken Trübungen führt.

Eine Substanzpolymerisation von HTPB-2 und PolyE eignet sich daher aufgrund der schlechten Löslichkeit der Polyol-Komponenten nicht. Eine Möglichkeit der unzureichenden Löslichkeit entgegenzuwirken, wäre der Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels, in dem sich alle Edukte lösen. Eine ausgeprägte Ausbildung von Blockpolymeren wird hierdurch verhindert. Problematisch bei der Durchführung einer Lösungspolymerisation ist allerdings die anschließende Entfernung des Lösungsmittels nach beendeter Reaktion, da sehr hohe Viskositäten der segmentierten Blockcopolymeren resultieren. Schon geringe Reste an Lösungsmittel können in den gehärteten Epoxidmaterialien zu Blasen führen. Es wird daher von einer Blockcopolymerisation in einem Lösungsmittel abgesehen. Eine zweite Möglichkeit ist die Auswahl eines Polyols mit einer weniger unpolaren Struktur, das eine bessere Löslichkeit in den PolyE's ermöglicht. Aus diesem Grund wird das HTPB-2 mit einem Hydroxyl-terminierten Copolymer aus Butadien und Acrylnitril (HTBN) ausgetauscht, das durch die Copolymerisation mit Acrylnitril kompatibler ist. Das ausgewählte HTBN ($M_n = 2200$ g/mol, $\%_{ACN} = 16,4$) besitzt aliphatische Hydroxylgruppen und ein vergleichbares Molekulargewicht zum HTPB-2, wird allerdings radikalisch hergestellt und besitzt daher wie HTPB-1 eine breitere Verteilung als das HTPB-2. Eine Abschätzung der Restkonzentration nach beendeter Reaktion ist nicht möglich (Abbildung 122).

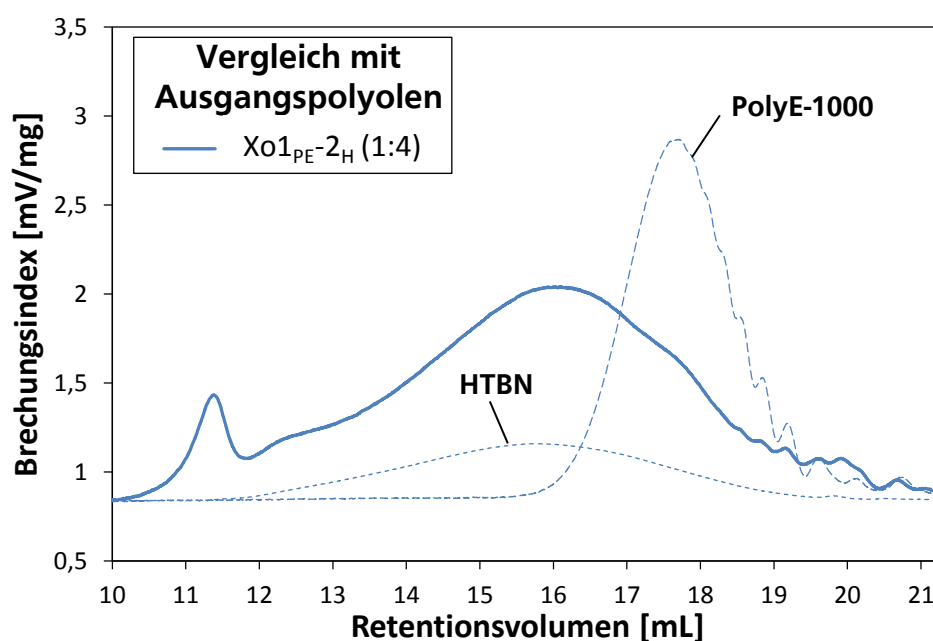


Abbildung 122: GPC-Diagramme des Blockcopolymers Xo1PE-2H (1:4_(w)) im Vergleich zu den Ausgangspolyolen (HTBN, PolyE-1000). Die Intensitäten der Polyol-Ausgangskomponenten sind entsprechend der Ausgangskonzentrationen (HTBN: 20 %; PolyE-1000: 80 %) im Blockcopolymer normiert.

Tabelle 17: Kennwerte für die Blockcopolymeren mit den PolyE auf Basis von Caprolacton.

Blockcopolymer	SZ [mg KOH/g]	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ [Pas]	freies HTPB [Gew.-%]	Transparenz
Do1 _{PE} -2 (1:2 _(w))	42	146	~15	--
Xo1 _{PE} -2 (1:4 _(w))	52	94	~9	--
Xo2 _{PE} -2 (1:4 _(w))	31	155	~5	--
Xo1 _{PE} -2 _H (1:4 _(w))	53	380	N. A.	+

Für einen Vergleich wird das segmentierten Blockcopolymer Xo1_{PE}-2_H (1:4_(w)) gemäß Kapitel 6.3.1. (S. 136) synthetisiert. Das HTBN löst sich schon bei RT im PolyE-1000 und ermöglicht so eine verbesserte Blockcopolymerisation der beiden Polyole. Es werden transparente, bräunliche Blockcopolymeren erhalten, deren Addition der Anhydridgruppen des PMDA's **42** mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie und der Titration der SZ nachgewiesen werden. Die GPC des Blockcopolymeren ist in Abbildung 122 der Ausgangsmischung der Polyole gegenübergestellt.

Die präpolymerisierten Blockcopolymeren auf Basis von PolyE werden anschließend mit dem Epoxidharz **3** auf 10 Gew.-% verdünnt und mit 6 phr DICY **7** und 2 phr **43** ausgehärtet. Die bestimmten Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidharze sind in Abbildung 123 dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich die Bruchzähigkeit vom Reinharz gegeben. Alle drei modifizierten Epoxidharze besitzen vergleichsweise unzureichende Bruchzähigkeiten. Die besten Bruchzähigkeiten werden mit dem Xo1_{PE}-2_H (1:4_(w)) Blockcopolymeren erreicht. Auffällig ist die Intensität der Migration bei der Verwendung von HTPB-2 als Copolymer. Trotz der niedrigen Konzentration von HTPB-2 in den Blockcopolymeren wird eine Migration bei beiden verwendeten PolyTHF-M_n beobachtet. Diese verstärkte Migration ist auf die schlechte Kompatibilität zwischen den Polyolen während der Blockcopolymerisation zurückzuführen (Abbildung 121, S. 123). Bei der Verwendung des HTBN's ist keine Migration zu beobachten.

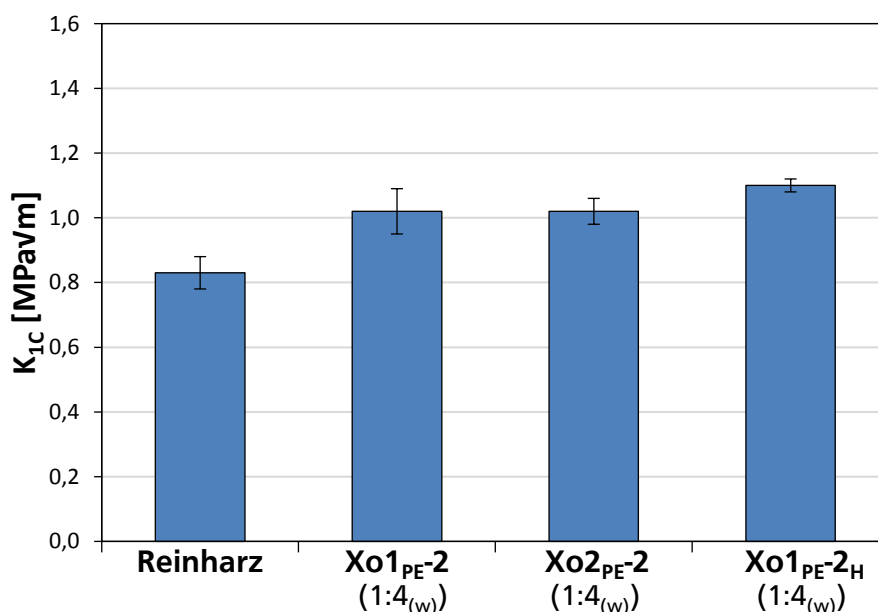


Abbildung 123: Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidharze mit den Blockcopolymeren auf Basis von PolyE im Vergleich zum Reinharz. Als Härter wird DICY **7** und **43** eingesetzt. Die Blockcopolymer-Konzentration beträgt 10 Gew.-%.

Für eine Verifizierung der Ergebnisse werden weiterhin REM-Bilder von den K_{1C} -Bruchflächen aufgenommen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 124 dargestellt. Im Vergleich zu den PolyTHF-basierten Blockcopolymeren werden ähnliche Partikeldurchmesser erhalten. Auffällig sind allerdings die geringeren Volumenkonzentrationen. Die PolyE's auf Basis von Caprolacton besitzen eine bessere Kompatibilität zum Epoxidharz 3 als das entsprechende PolyTHF. Kleinere Partikel können daher aufgrund erhöhter Weichmachereffekte abnehmen. Mittels REM wird eine niedrigere Volumenkonzentration sowohl mit PolyE-1000 als auch -2000 bestätigt. Mit der verwendeten Vergrößerung von 1000x sind nur wenige Partikel in der Bruchfläche erkennbar. Eine Vergrößerung auf 5000x lässt sehr kleine Partikel mit Durchmessern von $\sim 0,2 \mu\text{m}$ erkennen. Auch hier wird allerdings eine geringere Volumenkonzentration festgestellt. Die Bruchzähigkeiten unter Verwendung der Blockcopolymere auf Basis der PolyE-Polyole erreichen nur geringe Werte, weshalb die Blockcopolymere nicht für ein effizientes Toughening der Epoxidharze geeignet sind. Diese Ergebnisse können auch auf die Klebverbindungen übertragen werden. In Abbildung 125 sind die Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände dargestellt. Nur sehr geringe Steigerungen der Klebeigenschaften werden durch die Zugabe der PolyE-Blockcopolymere erzielt.

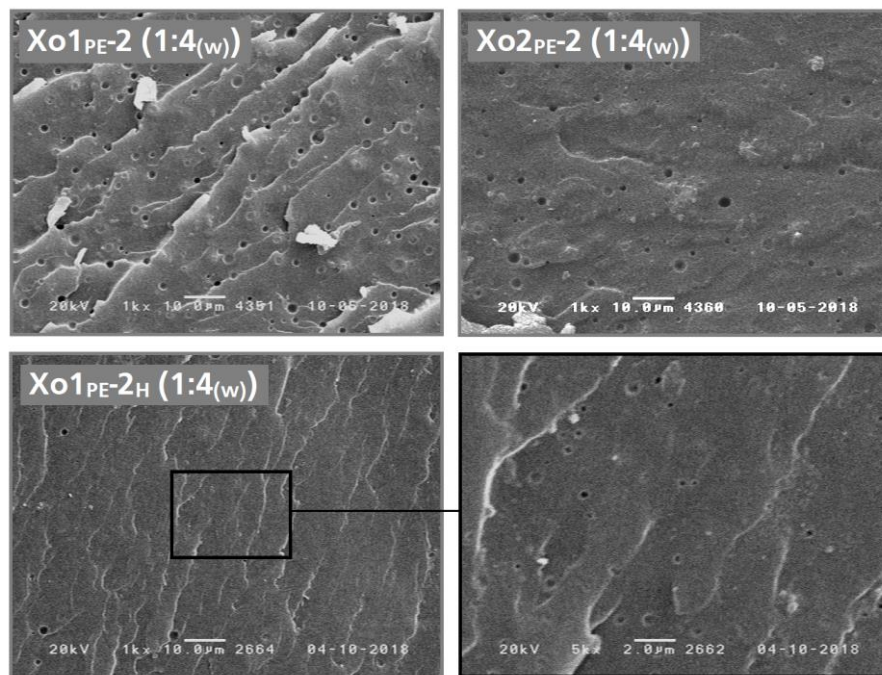


Abbildung 124: REM-Aufnahmen der K_{1C} -Bruchfläche der modifizierten Epoxidharze mit den PE-Blockcopolymeren. Es ist eine Vergrößerung von 1000x ausgewählt. Die Bruchfläche mit dem Xo1PE-2H (1:4(w)) Blockcopolymer ist zusätzlich für eine Veranschaulichung der Partikel vergrößert dargestellt (5000x).

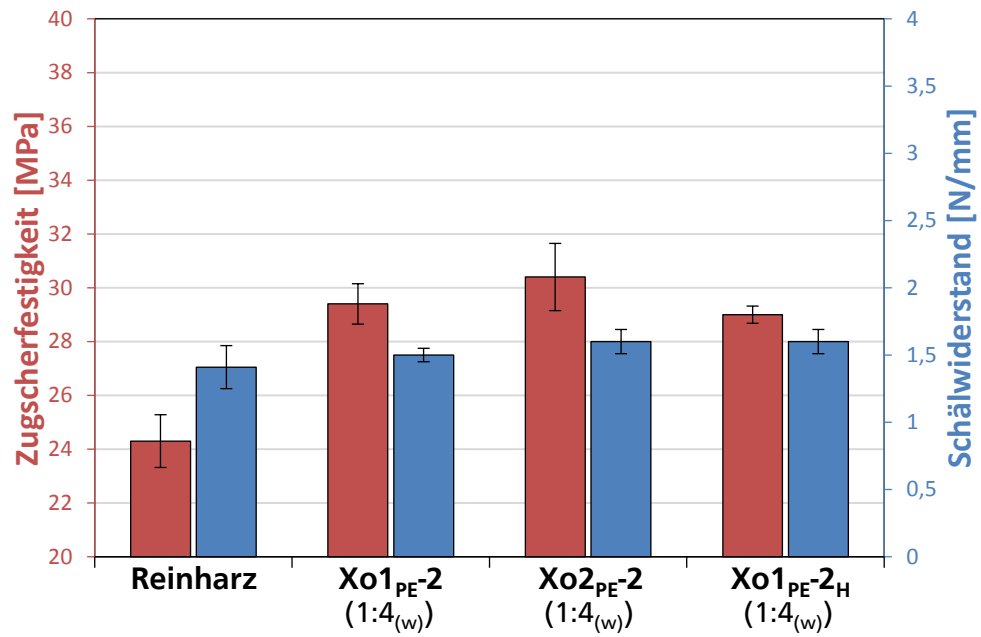


Abbildung 125: Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände der modifizierten Epoxidharze mit Blockcopolymeren auf Basis von PolyE im Vergleich zum Reinharz gehärtet mit DICY 7 und 43.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden neuartige Blockpolymere auf Basis von kettenverlängerten Polyestern für eine verbesserte Toughness modifizierter Epoxidharze entwickelt. Hydroxyl-terminierte Polymere werden durch Addition an die Anhydridgruppen des Pyromellitsäuredianhydrids **42** in funktionalisierte Blockpolymere überführt, die mittels Kombination aus FT-IR, GPC, NMR, Rheologie als auch SZ-Titrationen charakterisiert wurden. Eine Präpolymerisation mit einem DGEBA-basierten Epoxidharz **3** vor der Aushärtung mit DICY **7** und Beschleuniger **43** sorgt für eine entsprechende Kompatibilität und Löslichkeit im Epoxidharz **3**. Zusätzlich ermöglicht die Präpolymerisation verstärkte kovalente Bindungen zwischen den Blockcopolymer-Partikeln und der Epoxidmatrix im ausgehärteten Zustand. Eine Phasenvermittlung wurde hierdurch gewährleistet. Weiterhin wurde die essentielle Bedeutung der Präpolymerisation für optimale Klebverbindungen aufgezeigt.

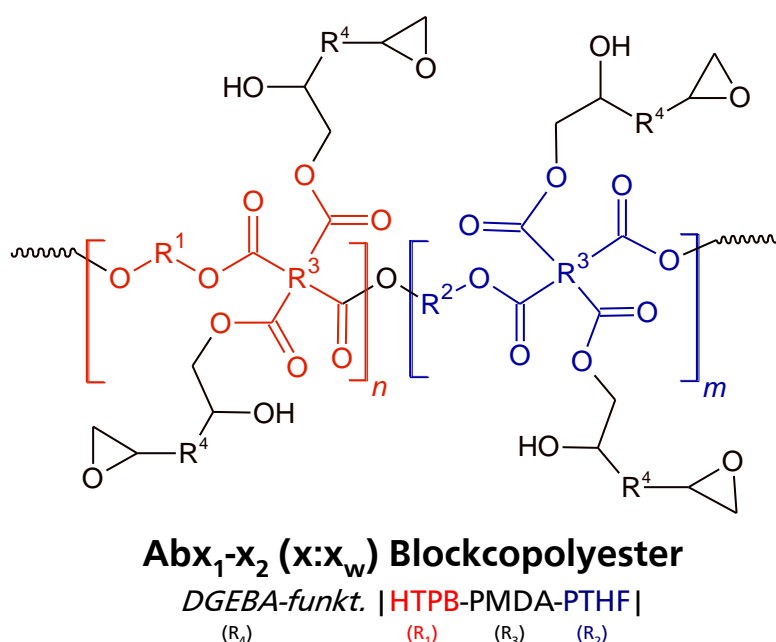


Abbildung 126: Vereinfachte Struktur der entwickelten Abx₁-x₂ (x:x_w) Blockcopolyester.

Die Vorteile bimodaler Partikeldurchmesser-Verteilungen werden in der Literatur kontrovers diskutiert und konnten bis heute nicht vollständig aufgezeigt werden. Das Hauptaugenmerk der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse liegt auf den amphiphilen HTPB-PMDA-PolyTHF-Blockcopolymeren, deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen anhand verschiedener Syntheseparameter in den modifizierten Epoxidharzsystemen nach durchgeführter Präpolymerisation untersucht wurden. Die Ergebnisse der verschiedenen Blockcopolymer-Syntheseparameter liefern hierbei neue Erkenntnisse in dem sehr komplexen Thema der bimodalen Partikelgrößen-Verteilungen. Dabei wurde der Vorteil der bimodalen Partikelgrößen-Verteilungen klar aufgezeigt. Alle nachfolgend zusammengefassten Ergebnisse konnten Vorteile bimodaler Partikeldurchmesser-Verteilungen gegenüber unimodalen Verteilungen bestätigen.

Interessante Ergebnisse wurden durch die Erhöhung der PMDA-Konzentration in den Blockcopolymeren erzielt. Je höher die PMDA-Konzentration gewählt wurde, desto kompatibler wurden die Blockcopolymere hinsichtlich des Epoxidharzes **3**. Anfangs bimodale Kompatibilitäten (Mo1-2, Do1-2 und Xo1-2) wurden allmählich durch den erhöhten Einsatz von PMDA **42** angeglichen. Hierdurch wurde

in den Morphologien der modifizierten Epoxidharze ein Übergang von den bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen in eine unimodale Partikeldurchmesser-Verteilung mit dem To1-2 (1:2_(w)) beobachtet, der mit einem starken Abfall der Bruchzähigkeit einherging. Optimale PMDA-Konzentrationen hinsichtlich der Bruchzähigkeit wurden mit dem Blockcopolymer Xo1-2 (1:2_(w)) erzielt. Begleitet wurde dieser Abfall der Bruchzähigkeit von ebenfalls nachlassenden Weichmachereffekten durch die ansteigenden Molekulargewichte der Blockcopolymere. Diese geringeren Weichmachereffekte können einen Anteil zur resultierenden Bruchzähigkeit beitragen. Auch die stark ansteigenden Molekulargewichte können sich negativ auf die Bruchzähigkeit auswirken. Der entsprechende Vergleich der modifizierten Epoxidharze angewendet in den Klebverbindungen verdeutlichte die verschiedenen Voraussetzungen zwischen den rein auf kohäsiven Kräften basierenden K_{1C}-Prüfungen und den Zugscher- bzw. T-Schäl-Prüfungen, die zusätzlich durch ausreichende Adhäsion an das Substrat unterstützt werden müssen. Die steigenden Epoxid-Funktionalitäten der Blockcopolymere und abfallenden Partikeldurchmesser hin zu unimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen mit den erhöhten PMDA-Konzentrationen im Blockcopolymer ermöglichten eine stärkere Anhaftung an das jeweilige Substrat. Ein stetiger Anstieg der Zugscherfestigkeiten und T-Schälwiderstände waren die Folge. Im Vergleich zum Verlauf der Bruchzähigkeiten konnte kein Abfall beobachtet werden. Herausragende Ergebnisse bei den Verklebungen wurden mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) erzielt.

Die Veränderung des HTPB-Anteils in den Blockcopolymeren wurde auf Blockcopolymere mit PMDA-Konzentrationen übertragen, die sowohl eine Untersuchung der bimodalen (Do1-2) als auch unimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen (To1-2) ermöglicht. Unter Verwendung der bimodalen Do1-2-Blockcopolymere wurden durch die variierenden HTPB-Konzentrationen wieder Übergänge von bimodalen in unimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen beobachtet. Ein höherer HTPB-Anteil als die anfängliche 1:2_(w)- auf eine 1:1_(w)-Konzentration in den Blockcopolymeren resultierte in einer unimodalen Partikeldurchmesser-Verteilung mit großen durchschnittlichen Partikeldurchmessern von ca. 3,6 μm , wohingegen geringere HTPB-Anteile erwartungsgemäß die Anzahl und Durchmesser der größeren Partikel verringerten bis im Fall des PolyTHF-Do1 Blockpolymers eine unimodale Partikeldurchmesser-Verteilung mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,6 μm erhalten wurde. In beiden Übergängen wurde ein Abfall der Bruchzähigkeit bei Verlust der bimodalen Partikeldurchmesser-Verteilungen beobachtet. Trotz steigender Weichmachereffekte mit niedrigeren HTPB-Konzentrationen wurde ein Abfall der Bruchzähigkeit beobachtet. Auch die Molekulargewichte der Präpolymere unterscheiden sich nur geringfügig, wodurch ein Vorzug bimodaler Partikeldurchmesser-Verteilungen nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich dazu wurden bei den Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände der modifizierten Epoxidharze nur geringfügige Unterschiede zwischen den veränderten HTPB-Anteilen in den Do1-2-Blockcopolymeren festgestellt. In den unimodal verteilten To1-2-Blockcopolymeren wirkten sich hohe HTPB-Anteile für die Bruchzähigkeit nachteilig aus. Die unimodale Partikeldurchmesser-Verteilung blieb für alle verwendeten HTPB-Konzentrationen erhalten. Höhere HTPB-Konzentrationen führten zu größeren durchschnittlichen Partikeldurchmessern, die für den Abfall verantwortlich sind. Optimale Bruchzähigkeiten wurden unter der Verwendung des Blockpolymers PolyTHF-To1 mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 μm bestimmt. Die Klebeigenschaften hingegen profitieren von den erhöhten HTPB-Anteilen. Zwar findet eine Erhöhung der Partikeldurchmesser statt, allerdings wird dieser Einfluss durch die Einführung der ungesättigten Verbindungen und verstärkten Wechselwirkungen der Doppelbindungen mit dem Substrat kompensiert. Zu hohe HTPB-Konzentration führten hingegen zu abfallenden Werten.

Die besten Bruchzähigkeiten hinsichtlich der PolyTHF-M_n's wurden mit dem bimodal verteilten Blockcopolymer Dox₁-2 (1:2_(w)) und einem Molekulargewicht von 1000 g/mol erreicht. Höhere PolyTHF-M_n vergrößern die Durchmesser der kleinen PolyTHF-basierten Partikel und wirkten einer bimodalen Verteilung entgegen, wodurch unimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen in den ausgehärteten Materialien mit dem Blockcopolymer Do₂-2 (1:2_(w)) erhalten wurden. Auch die Weichmachereffekte und Funktionsdichte der Epoxid-funktionalisierten Blockcopolymere nahm durch das steigende Molekulargewicht ab. Die resultierende Bruchzähigkeit der modifizierten Materialien sank. Die Verwendung von PolyTHF-650 hingegen führte aufgrund der höheren Kompatibilität zum Epoxidharz **3** zu verstärkten Weichmachereffekten und folgend daraus auch zu einem sichtbaren Verlust der Volumenkonzentration der Blockcopolymer-Partikel, vor allem der kleinen Partikel. Verstärkt wurde dieser Effekt durch die schlechte Kompatibilität von PolyTHF-650 und HTPB-2 während der Blockcopolymerisation. Es ergaben sich unimodale Partikeldurchmesser-Verteilungen. Trotz der steigenden Weichmachereffekte und Funktionsdichten wurde jedoch ein Abfall der Bruchzähigkeit festgestellt. Ein Vorteil bimodaler Partikeldurchmesser-Verteilungen wurde aufgezeigt. In den Blockcopolymeren Tox₁-2 (1:2_(w)) hingegen wirkte sich die schlechte Kompatibilität zwischen PolyTHF-650 und HTPB-2 positiv auf die Bruchzähigkeit modifizierten Epoxidharze aus. Durch die höheren PMDA-Konzentrationen wurde mehr HTPB-2 an die kompatiblen PolyTHF-basierten Moleküle angehängt, wodurch kleinere Blockcopolymer-Partikel vermehrt aufgetreten sind. Eine bimodale Verteilung war mit To₆-2 (1:2_(w)) zu beobachten, die zu einer verbesserten Bruchzähigkeiten im Vergleich zu To₁-2 (1:2_(w)) führte. Das höhere PolyTHF-M_n von 2000 g/mol hatte im Blockcopolymer To₂-2 (1:2_(w)) schlechtere Bruchzähigkeiten zur Folge. Die Übertragung der PolyTHF-M_n in den zwei Blockcopolymerentypen auf die Verklebungen ergaben sowohl in den Klebverbindungen mit Dox₁-2 (1:2_(w)) als auch Tox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymeren ein optimales PolyTHF-M_n von 1000 g/mol, wobei die bimodalen Verteilungen im Fall der Dox₁-2 (1:2_(w)) Blockcopolymere wieder deutlich geringere Klebeigenschaften aufgewiesen.

Ein höheres HTPB-M_n als das von HTPB-2 ist aufgrund der schlechten Kompatibilität hinsichtlich des Epoxidharzes **3** sowohl für die Bruchzähigkeit als auch die Klebeigenschaften nicht geeignet. Große Partikel dominierten die Morphologie der resultierenden Materialien und Migrationseffekte nahmen stark zu. Auch eine vollständige Löslichkeit vor der Aushärtung konnte nicht mehr gewährleistet werden. Die Blockcopolymere mit HTPB-3 sind daher ungeeignet für einen Einsatz in den Blockcopolymeren. Die Verwendung des radikalisch hergestellten HTPB-1's hingegen erzielte vergleichbare Leistungsfähigkeiten in Hinsicht auf Bruchzähigkeit und Klebeigenschaft der modifizierten Epoxidharze. In Kontrast zu den Blockcopolymeren mit HTPB-2 ergaben höhere PMDA-Konzentrationen bei der Verwendung von HTPB-1 sowohl bessere Klebeigenschaften als auch Bruchzähigkeiten. Die Steigerung der PMDA-Konzentration bewirkte hierbei kleinere, homogener verteilte Partikel, die zusätzlich durch eine bimodale Partikeldurchmesser-Verteilung mit eng zusammenliegenden Partikelgrößen-Maxima gekennzeichnet war. Auch hier konnten wieder Hinweise auf eine Bevorzugung der bimodalen Verteilung aufgezeigt werden.

Höhere Blockcopolymer-Konzentrationen als 10 Gew.-% steigerten die Bruchzähigkeiten der modifizierten Epoxidharze weiter. Maximale Bruchzähigkeiten wurden mit einer Blockcopolymer-Konzentration von 15 Gew.-% erzielt. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Blockcopolymer-Konzentrationen von der vorausgehenden Präpolymerisation festgestellt. Abhängig von der Funktionsdichte sowie des Molekulargewichts der Blockcopolymere wurden unterschiedliche Konzentrationsveränderungen während der Präpolymerisation verifiziert. Höhere durchschnittliche Funktionsdichten im Blockcopolymer To₁-2 (1:2_(w)) bewirken eine stärkere Erhöhung der

Blockcopolymer-Konzentrationen im Epoxidharz **3**, die in einer früher einsetzenden Phaseninversion im gehärteten Material resultiert. Die Bruchflächen der mit dem Blockcopolymer To1-2 (1:2_(w)) modifizierten Materialien zeigten daher bei einer Blockcopolymer-Konzentration von 20 Gew.-% eine kokontinuierliche Phase, die zu einem Verlust der Bruchzähigkeit führte. In dem Xo1-2 (1:2_(w)) modifizierten Epoxidharz hingegen wurde im untersuchten Konzentrationsbereich bis 20 Gew.-% keine Phaseninversion beobachtet. Sehr hohe Volumenkonzentrationen mit einer abgeschwächten bimodalen Verteilung waren die Folge, wodurch die Bruchzähigkeiten nicht weiter gesteigert werden konnten.

Weiterhin wurden kinetische Untersuchungen des Härtungsprozesses durchgeführt. Erwartungsgemäß führten erhöhte Härtungsgeschwindigkeiten zu kleineren Partikeldurchmessern und erhöhten Weichmachereffekten. Die Bruchzähigkeiten wurden hierdurch gesteigert. Der anschließende Tempervorgang bei 180 °C hatte einen gravierenden Einfluss auf die Bruchzähigkeit ohne dabei die Morphologie und T_G der modifizierten Epoxidharze stark zu beeinflussen. Eine verstärkte Phasenvermittlung zwischen den Partikeln und der Epoxidmatrix wird als Mechanismus vorgeschlagen, der im Fall der Butadien-basierten Blockcopolymere durch ein Maximum aufgrund thermischer Zersetzungsprozesse verlief. Verifiziert wurden diese Ergebnisse anhand der Vergleiche mit dem Reinharz, einem Butadien-basierten CTBN-Addukt und dem Blockpolymer PolyTHF-To1 ohne Butadien-Strukturen, bei dem ein stetiger Anstieg der Bruchzähigkeit beobachtet wurde.

Der Austausch der Polyol-Komponenten erzielte keine zielführenden Ergebnisse. Die Bruchzähigkeiten wie auch die Klebeigenschaften der modifizierten Epoxidharze erreichten unter Verwendung der Blockcopolymere auf Basis von PolyE keine ausreichenden Werte. Für ein Toughening des Epoxidharzes **3** eignen sich diese Polyole nicht.

6. Experimententeil

6.1. Materialien

Alle Chemikalien werden, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung in der handelsüblichen Reinheit aus den in Tabelle 18 angegebenen kommerziellen Quellen bezogen und eingesetzt.

Tabelle 18: Verwendete Chemikalien und deren Hersteller.

Substanz	Funktion	Hersteller
D. E. R. 331*	DGEBA, Epoxidharz	Olin Coporation
PolyTHF-650 (polyTHF [®] 650)	Polytetrahydrofuran (M _n =650 g/mol)	BASF
PolyTHF-1000 (polyTHF [®] 1000)	Polytetrahydrofuran (M _n =1000 g/mol)	BASF
PolyTHF-2000 (polyTHF [®] 2000)	Polytetrahydrofuran (M _n =2000 g/mol)	BASF
PolyE-1000 (Capa TM 2101A)	Polycaprolacton (M _n =1000 g/mol)	Perstorp Holding AB
PolyE-2000 (Capa TM 2201A)	Polycaprolacton (M _n =2000 g/mol)	Perstorp Holding AB
HTPB-2 (Krasol [®] LBH-P 2000)	Hydroxyl-terminiertes Polybutadien (M _n =2100 g/mol)	Cray Valley
HTPB-3 (Krasol [®] LBH-P 3000)	Hydroxyl-terminiertes Polybutadien (M _n =3000 g/mol)	Cray Valley
HTPB-1 (Poly bd [®] R20LM)	Hydroxyl-terminiertes Polybutadien (M _n =1350 g/mol)	Cray Valley
PMDA	Dianhydrid 42	Alfa Aesar
PPh₃	Katalysator 13	Fluka AG
Dyhard 100SF	DICY 7	Alzchem GmbH
Dyhard UR500	Harnstoffderivat 43	Alzchem GmbH
Calprec PR-2E	CaCO ₃	Cales de Llierca
Aerosil R202	Pyrogenes SiO ₂ , Kieselsäure Oberflächenfunktionalisiert mit Polydimethylsiloxane	Evonik Industries
BYK-A 530	Entlüfter	BYK Additives & Instruments
Tetrahydrofuran	Lösungsmittel	Carl Roth GmbH +Co. KG
Struktol[®] Polydis[®] 3614	CTBN-Präpolymer	Schill+Seilacher "Struktol" GmbH
Flexibilizer DY 965	PU-Präpolymer	Huntsman Corporation

* EEW = 183 eq./g (bestimmt durch Titration)

6.2. Analysemethoden

6.2.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen werden in Anlehnung an die Norm EN ISO 11357-1 und EN ISO 11357-2 an einer DSC 822® der Firma Mettler Toledo durchgeführt und mit der Herstellersoftware ausgewertet. Zur Analyse werden 15-30 mg der Probe in einen Aluminium-Tiegel eingewogen. Für die Bestimmung der T_g 's wird der Wärmestrom mit einer Temperaturrampe von 20 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet. Es werden drei aufeinanderfolgende Heizvorgänge zur Überprüfung einer vollständigen Aushärtung aufgenommen und der zweite Heizvorgang zur Auswertung verwendet. Für die Analyse des Härungsverhaltens wird der Wärmestrom mit einer Temperaturrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 25 bis 235 °C aufgezeichnet. Die Fläche unter dem exothermen Signal wird für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie verwendet.

6.2.2. Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die Bestimmung der T_g 's wird mit dem Gerät Eplexor 500N von Netzsch Gabo im Biegemodus Dual Cantilever und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Die gehärteten Harzplatten werden hierfür mit einer Bandsäge in Probekörper mit den Abmessungen 55 x 10 x 2 mm³ bzw. 55 x 10 x 4 mm³ für die kinetischen Untersuchungen gesägt. Zu vergleichende Proben haben immer die gleichen Abmessungen. Der Heizvorgang wird mit einer Temperaturrate von 3 K/min im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C durchgeführt. Die Auswertung des Verlustfaktors $\tan \delta$ wird mit einer Tangentenmethode in Microsoft Excel 2016 ausgewertet.

6.2.3. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Infrarotspektrometrische Messungen werden am FT-IR-Spektrometer ALPHA der Firma Bruker durchgeführt. Hierfür werden Spektren im Bereich von 500 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Detektion erfolgt mit einem Diamant ATR-Sensor. Zur Auswertung der Spektren wird die Herstellersoftware genutzt.

6.2.4. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgt mit einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker Nanobay 300 (7,05 T, Rheinstetten). Die Probesubstanzen werden in CDCl₃ gelöst und die Messparameter auf die jeweilige Probe angepasst. Die Auswertung wird mit der Software Mestrenova durchgeführt.

6.2.5. Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)

Das mittlere Molekulargewicht der Polymere wird mit einer GPC der Firma Malvern des Typs Viscotek GPC_{max} VE2001 und einem Brechungsindex- und Viskositätsdetektor des Typs Viscotek TDA 305 bestimmt. Tetrahydrofuran (THF) wird als Eluent eingesetzt. Die stationäre Phase besteht aus zwei identischen Säulen des Typs LT3000L, Mixed, Low Org. der Firma Malvern. Die Flussrate beträgt 1 mL/min und die Säulentemperatur 35 °C. Für die Universelle Kalibration werden Polystyrol-Standards

mit einem mittleren Molekulargewicht von 370 bis 107.100 g/mol verwendet. Die Proben werden in Abhängigkeit des zu erwartenden Molekulargewichts mit einer Konzentration von 1 bis 6 mg/mL in THF gelöst und 100 µL injiziert. Vor der Injektion werden die gelösten Proben gefiltert, um eine Verstopfung der Säulen und des Injektors zu vermeiden. Die erhaltenen Chromatogramme werden mit der Herstellersoftware OMNISEC 5.12 ausgewertet.

Die Restkonzentrationen an HTPB-2 und HTPB-3 nach der Blockcopolymerisation mit PMDA **42** werden mit Hilfe des Brechungsindex- (RI-) Detektors der GPC bestimmt. Die Flächen der RI-Signale werden hierfür über eine Kalibriergerade in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet. Für die Kalibriergerade von HTPB-2 und -3 werden GPC-Messungen mit vier verschiedenen Konzentrationen an HTPB-2 und -3 durchgeführt und die Fläche der resultierenden Signale bestimmt. Für die Kalibriergeraden ergeben sich die Funktionen in Tabelle 19.

Tabelle 19: Bestimmte Kalibriergeraden für HTPB-2 und -3.

HTPB	Funktion Kalibriergerade	Bestimmtheitsmaß
<i>HTPB-2</i>	$c_{HTPB-2} = 0,0122 \cdot RI \text{ Fläche}$	99,9 %
<i>HTPB-3</i>	$c_{HTPB-3} = 0,0126 \cdot RI \text{ Fläche}$	99,7 %

Da HTPB-2 und -3 eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 29, S. 45) aufgrund der Herstellung über eine anionische Polymerisation aufweisen, können Restkonzentrationen von HTPB-2 und -3 über die von der Standard-Molekulargewichtsverteilung abweichende Fläche in den Grenzen der HTPB abgeschätzt werden. Die Werte sollen nicht als absolute Werte für die Restkonzentration an HTPB-2 und -3 dienen, da Fehler bei der Bestimmung groß ausfallen können. Ferner sollen die erhaltenen Konzentrationen einen Vergleich der Umsetzung an HTPB-2 und -3 in der Blockcopolymerisation ermöglichen. Da es sich bei HTPB-1 um ein radikalisch hergestelltes HTPB mit einer breiten Verteilung handelt, ist diese Bestimmung der Restkonzentration nicht auf das HTPB-1 übertragbar.

6.2.6. Viskositätsmessungen

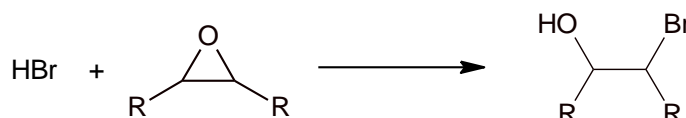
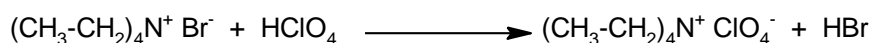
Die Viskositäten werden mit einem Rheometer am Physica MCR 301 der Firma Anton Paar durchgeführt und ein Platte-Platte-Messprinzip mit einem Abstand von 0,054 mm und 1 Hz verwendet. Die Frequenzen werden für sehr hochviskose bzw. niedrigviskose Flüssigkeiten angepasst, um eine zu starke Scherung zu vermeiden bzw. ausreichende Kräfte gemessen werden.

6.2.7. Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen werden an einem Gerät SM-300 der Firma Topcorn durchgeführt. Für die Aufnahmen werden falls nicht anders erwähnt die Bruchflächen der K_{1C}-Prüfkörper untersucht. Die Prüfkörper werden vor den Aufnahmen mit einem Graphitklebepad auf den Trägern befestigt und mit Hilfe einer Gold-Beschichtung leitfähig gemacht. Die Partikelgrößen-Verteilungen werden mit Hilfe des angegebenen Maßstabes in den Bildern bestimmt. Hierfür werden mindestens zwei unterschiedliche Bruchbilder sowie mindestens 120 Partikel abhängig von der Partikelgröße für die Bestimmung der Verteilungen untersucht.

6.2.8. Titrimetrische EEW-Bestimmung

Die Probe wird 0,1 mg genau in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und in 10 mL 1,4-Dioxan gelöst. Schwerlösliche Substanzen werden zusätzlich erwärmt. Die einzuwiegende Masse richtet sich nach dem zu erwartenden EEW. Nach dem Abkühlen auf RT werden 20 mL Eisessig, 10 mL Tetraethylammoniumbromid-Reagenz und 2-3 Tropfen 1 %-ige Kristallviolettlösung in Eisessig zugegeben. Es wird anschließend mit einer 0,1 mol/L Perchlorsäurelösung in Eisessig zum Umschlagspunkt von blau nach grün titriert. Das Epoxidäquivalent wird mit Gleichung 14 bestimmt. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 13 gegeben.



Schema 13: Reaktionsgleichung für die Bestimmung des EEW's durch Titration mit Tetraethylammoniumbromid und Perchlorsäure

$$EEW = \frac{E \cdot 10\,000 \frac{\text{mL}}{\text{eq.}}}{V \cdot t} \quad \text{Gleichung 14}$$

EEW in g/eq.

- E Einwaage Substanz in g
V mL Verbrauch an 0,1 mol/L Perchlorsäurelösung
t Titer der Perchlorsäurelösung

6.2.9. Titrimetrische SZ-Bestimmung

Die Probe wird auf 1 mg genau in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und in 50 mL eines Lösungsmittelgemischs aus 2 Vol.-Teilen Toluol und 1 Vol.-Teil Ethanol gelöst. Die einzuwiegende Masse richtet sich nach der zu erwartenden SZ. Schwerlösliche Substanzen werden zusätzlich erwärmt bzw. wird die Lösungsmittelmenge erhöht. Nach dem Abkühlen werden 2-3 Tropfen 1 %-ige Phenolphthaleinlösung in Ethanol zugegeben und mit einer 0,1 mol/L Kaliumhydroxid- (KOH-) Lösung in Ethanol bis zur auftretenden Rotfärbung titriert. In gleicher Weise wird ein Blindwert durchgeführt und die SZ wird nach Gleichung 15 bestimmt.

$$SZ = \frac{(a - b) \cdot 5,61 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{mL} \cdot t}{E} \quad \text{Gleichung 15}$$

SZ in $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$

- a mL Verbrauch an 0,1 mol/L KOH-Lösung (Substanz)
b mL Verbrauch an 0,1 mol/L KOH-Lösung (Blindprobe)
t Titer der KOH-Lösung
E Einwaage Substanz in g

6.3. Synthesevorschriften

6.3.1. Blockcopolymerisation Abx_1-x_2 ($x:x_{(w)}$)

In einem 500 bis 1000 mL Reaktionsgefäß werden x g (mol; eq._(OH)) Polymer 1 und x g (mol; eq._(OH)) Polymer 2 mit einem Rührer und Thermometer vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf die angegebene Temperatur T erwärmt. Das entsprechende Anhydrid (mol; eq._(Anhydrid)) wird nach dem Erreichen der Temperatur über einen Feststofftrichter unter Rühren zugegeben und die Mischung für die angegebene Zeit t auf der jeweiligen Temperatur gehalten.. Es wird ein Produkt mit der angegebenen Trübung, Viskosität $\eta_{25^\circ C}$ und Säurezahl (SZ) erhalten. Mittels FT-IR-Spektroskopie kann der vollständige Verlust der charakteristischen Anhydrid-Bande bei $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ sowie ein starker Anstieg der Ester-Bande bei $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Zusätzlich kann ein Molekular-gewichtsanstieg mittels GPC bestimmt werden. Für die Endgruppenmodifikation mit BSA **49** wird die Reaktionslösung nach der abgelaufenen Zeit t auf $130\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend das BSA **49** (mol; eq._(Anhydrid)) zugegeben. Die Temperatur wird für weitere 120 min gehalten. Das sich als Feststoff an der Reaktionswand absetzende BSA **49** wird alle 30 min mit Hilfe einer Heißluftpistole in die Reaktionslösung zurückgeführt. In Tabelle 20 sind die Syntheseparameter für die einzelnen Blockcopolymere Abx_1-x_2 ($x:x_{(w)}$) zusammengefasst.

Tabelle 20: Syntheseparameter für die segmentierten Blockcopolymere Abx_1-x_2 ($x:x_{(w)}$).

	Polymer 1 [g] [mol; eq.]	Polymer 2 [g] [mol; eq.]	Dianhydrid [g] [mol; eq.]	T [°C]	t [h]	Trüb*	$\eta_{25^\circ C}$ [Pas]	SZ [mg _{KOH} /g]
	<i>HTPB-2</i>	<i>PolyTHF</i>	<i>PMDA</i>					
(1:1_(w))								
Do1-2	150 (0,07; 0,14)	150 (0,15; 0,30)	24,5 (0,11; 0,22)	140	2	++	125	37
To1-2	100 (0,05; 0,10)	100 (0,10; 0,20)	21,8 (0,10; 0,20)	“	“	++	1.950	50
(1:2_(w))								
Do6-2	80 (0,04; 0,08)	160 (0,25; 0,50)	31,1 (0,14; 0,28)	140	2	++	66	62
To6-2	80 (0,04; 0,08)	160 (0,25; 0,50)	41,4 (0,19; 0,38)	“	“	++	541	74
Mo1-2	5,0	10,0	0			++	1,3	0
Mm1-2	60 (0,03; 0,06)	120 (0,12; 0,24)	0	130	3	++	6	82
			+30,0 BSA (0,30; 0,30)					
Do1-2	100 (0,05; 0,10)	200 (0,20; 0,40)	27,3 (0,13; 0,25)	140	“	++	62	42
Dm1-2	100 (0,05; 0,10)	200 (0,20; 0,40)	27,3 (0,13; 0,25)	140 130	5	++	122	82
			+11,5 BSA (0,11; 0,11)					
Xo1-2	80 (0,04; 0,08)	160 (0,16; 0,32)	25,0 (0,11; 0,23)	140	2	++	144	48

To1-2	100 (0,05; 0,10)	200 (0,20; 0,40)	36,3 (0,17; 0,33)	“	“	++	680	56
“	250 (0,12; 0,24)	500 (0,50; 1,00)	90,9 (0,42; 0,83)	“	3	++	1.080	53
“	100 (0,05; 0,10)	200 (0,20; 0,40)	36,3 (0,17; 0,33)	130	3	++	710	54
“	100 (0,05; 0,10)	200 (0,20; 0,40)	36,3 (0,17; 0,33)	120	4	++	487	55
Do2-2	70 ()	140 (0,07; 0,14)	11,5 ()	140	2	++	109	27
To2-2	80 (0,04; 0,08)	160 (0,08; 0,16)	17,4 (0,08; 0,16)	“	“	++	885	35
(1:4 _(w))								
Do1-2	50 (0,02; 0,05)	200 (0,20; 0,40)	24,5 (0,11; 0,22)	140	2	++	35	47
Xo1-2	40 (0,02; 0,04)	160 (0,16; 0,32)	22,4 (0,10; 0,20)	“	“	++	85	50
To1-2	50 (0,02; 0,05)	200 (0,20; 0,40)	32,7 (0,15; 0,30)	“	“	++	385	60
(1:9 _(w))								
Do1-2	20 (0,01; 0,02)	180 (0,18; 0,36)	20,7 (0,09; 0,19)	140	2	+	27	48
(PolyTHF)								
Do1	0	500 (0,50; 1,00)	54,5 (0,25; 0,50)	135	2	++	18	52
To1	0	750 (0,75; 1,50)	109,2 (0,50; 1,00)	“	“	++	107	67
(1:2 _(w))	HTPB-3	PolyTHF	PMDA					
To6-3	80 (0,03; 0,05)	160 (0,25; 0,50)	39,5 (0,18; 0,36)	140	2	--	1.200	71
Do1-3	80 (0,03; 0,05)	160 (0,16; 0,32)	20,4 (0,09; 0,19)	“	2	-	57	41
To1-3	83 (0,03; 0,05)	166 (0,17; 0,33)	28,2 (0,13; 0,26)	“	“	-	433	52
To2-3	80 (0,03; 0,05)	160 (0,08; 0,16)	15,5 (0,07; 0,14)	“	“	+	710	32
(1:2 _(w))	HTPB-1	PolyTHF	PMDA					
Mm1-1	50 (0,04; 0,03)	100 (0,10; 0,20)	0 +29,0 BSA (0,29; 0,29)	130	3	++	4	92
Do1-1	80 (0,06; 0,04)	160 (0,16; 0,32)	25,3 (0,12; 0,23)	140	2	-	81	49
To1-1	60 (0,05; 0,03)	120 (0,12; 0,24)	25,3 (0,12; 0,23)	“	“	0	1.500	64
Do2-1	60 (0,05; 0,03)	120 (0,12; 0,24)	12,4 (0,06; 0,11)	“	“	-	340	32

To2-1	70 (0,05; 0,04)	140 (0,14; 0,28)	18,0 (0,08; 0,17)	“	“	0	3.100	40
(1:4_(w))								
To1-1	40 (0,03; 0,02)	160 (0,16; 0,32)	27,7 (0,13; 0,25)	140	2	0	474	63
To2-1	40 (0,03; 0,02)	160 (0,16; 0,32)	16,1 (0,07; 0,15)	“	2	+	725	38
	HTPB-2	PolyE	PMDA					
(1:2_(w))								
Do1 _{PE-2}	80 (0,04; 0,08)	160 (0,16; 0,32)	21,8 (0,10; 0,20)	140	2	--	146	42
(1:4_(w))								
Xo1 _{PE-2}	40 (0,02; 0,04)	160 (0,16; 0,32)	22,4 (0,10; 0,21)	135	2	--	94	53
Xo2 _{PE-2}	40 (0,02; 0,04)	160 (0,08; 0,16)	12,5 (0,06; 0,11)	135	2	--	155	31
	HTBN	PolyE	PMDA					
(1:4_(w))								
Xo1 _{PE-2H}	30 (0,02; 0,06)	120 (0,12; 0,24)	16,9 (0,08; 0,15)	130	2	+	380	53
*Trübung: -- milchig - leicht milchig 0 trüb + halbtransparent ++ vollst. transparent								

6.3.2. Präpolymerisation der Blockcopolymere Abx₁-x₂ (x:x_(w))

In einem 500 mL Reaktionsgefäß werden x g (eq._{COOH}) des Blockcopolymers Abx₁-x₂ (x:x_(w)) mit einem Überschuss Epoxidharz **3** von 1:4_(w) (eq._{Epoxid}) vorgelegt und auf 120 °C erwärmt. Nach dem Erreichen der Temperatur werden 0,03 phr Triphenylphosphin (PPh₃) zugegeben und die Reaktionsmischung für 90 min auf der Temperatur gehalten. Abweichungen zur allgemeinen Synthesevorschrift (Verhältnis Epoxidharz **3** zu Blockcopolymer, Katalysatormenge und Reaktionsdauer) werden angegeben. Die Reaktion wird mit Hilfe der titrimetrischen Bestimmungen der SZ und des EEW's auf Vollständigkeit überprüft. Zusätzlich kann ein Molekulargewichtsanstieg mittels GPC sowie ein Viskositätsanstieg ermittelt werden.

Tabelle 21: Syntheseparameter für die präpolymerisierten Blockcopolymere Abx₁-x₂ (x:x_(w)).

	Blockcopolymer Abx ₁ -x ₂ (x:x _(w)) [g] ([eq. _{COOH}])	Epoxidharz 3 [g] ([eq. _{Epoxid}])	Trüb	η _{25°C} [Pas]	SZ [mg _{KOH} /g]	EEW [g/eq.]
Abx₁-2 (x:x_(w))						
(1:1_(w))						
Do1-2	60 (0,04)	240 (1,31)	0	79	<0,5	236
To1-2	40 (0,04)	160 (0,87)	-	475	<0,5	240
(1:2_(w))						
Do6-2	40 (0,04)	160 (0,87)	-	50	<0,5	242

To6-2	40 (0,05)	160 (0,87)	-	541	<0,5	246
Mm1-2	40 (0,06)	160 (0,87)	++	25	<0,5	247
Do1-2	60 (0,05)	240 (1,31)	0	43	<0,5	237
Dm1-2	40 (0,06)	160 (0,87)	++	125	<0,5	246
Xo1-2	40 (0,03)	160 (0,87)	0	70	<0,5	238
To1-2	80 (0,08)	320 (1,75)	0	225	<0,5	246
Do2-2	40 (0,02)	160 (0,87)	++	36	<0,5	233
To2-2	40 (0,03)	160 (0,87)	++	134	<0,5	237
<i>(1:4_(w))</i>						
Do1-2	40 (0,03)	160 (0,87)	+	27	<0,5	239
Xo1-2	50 (0,04)	200 (1,09)	+	45	<0,5	240
To1-2	40 (0,04)	160 (0,87)	+	141	<0,5	243
<i>(1:9_(w))</i>						
Do1-2	40 (0,03)	160 (0,87)	+	25	<0,5	241
<i>(PolyTHF)</i>						
Do1	70 (0,06)	280 (1,53)	++	20	<0,5	241
To1	70 (0,08)	280 (1,53)	++	115	<0,5	244
<i>Abx_I-3 (x:x_(w))</i>						
<i>(1:2_(w))</i>						
To6-3	40 (0,05)	160 (0,87)	--	N. A. (inhomogen)	<0,5	246
Do1-3	50 (0,04)	200 (1,09)	-	57	<0,5	236
To1-3	40 (0,04)	160 (0,87)	-	156	<0,5	241
To2-3	40 (0,02)	160 (0,87)	0	186	<0,5	237
<i>Abx_I-1 (x:x_(w))</i>						
<i>(1:2_(w))</i>						
Mm1-1	40 (0,06)	160 (0,87)	+	23	<0,5	251
Do1-1	60 (0,05)	240 (1,31)	0	37	<0,5	240
To1-1	30 (0,03)	120 (0,66)	0	267	<0,5	244

Do2-1	40 (0,02)	160 (0,87)	+	55	<0,5	236
To2-1	40 (0,03)	160 (0,87)	+	187	<0,5	239
(1:4_(w))						
To1-1	40 (0,04)	160 (0,87)	0	120	<0,5	245
To2-1	40 (0,03)	160 (0,87)	+	83	<0,5	241
Abx_{PE-2} (x:x_(w))						
(1:2_(w))						
Do1 _{PE-2}	40 (0,03)	160 (0,87)	--	122	<0,5	236
(1:4_(w))						
Xo1 _{PE-2}	40 (0,04)	160 (0,87)	-	113	<0,5	239
Xo2 _{PE-2}	40 (0,02)	160 (0,87)	-	48	<0,5	234
Abx_{PE-2H} (x:x_(w))						
(1:4_(w))						
Xo1 _{PE-2H}	40 (0,04)	160 (0,87)	+	84	<0,5	238
Reaktionstemperatur: 120 °C; PPh ₃ -Konz.: 0,03 phr; Blockcopolymer zu Epoxidharz 3: 1:4 _(w)						

Die Abhängigkeit der Präpolymerisation wird zusätzlich durch Variation der Massenverhältnisse zwischen Epoxidharz 3 und dem Blockcopolymeren Xo1-2 (1:2_(w)) untersucht. Hierfür wird die allgemeine Vorschrift für die Präpolymerisation (120 °C, 0,03 Gew.-% PPh₃) verwendet. Die höhere Konzentration an Carbonsäurefunktionen reduziert die katalytische Wirkung des PPh₃'s, weshalb die Reaktionszeiten bis zu einer SZ von 0 entsprechend erhöht werden müssen. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse aus der Synthese dargestellt.

Tabelle 22: Syntheseparameter für das präpolymerisierte Blockcopolymeren Xo1-2 (1:2_(w)).

	Blockcopolymer [g] ([eq.CO ₂ H])	Epoxidharz 3 [g] ([eq.Epoxid])	Trübung	η _{25°C} [Pas]	SZ [mg _{KOH} /g]	EEW [g/eq.]
(1:2_(w))						
Xo1-2	40 (0,03)	160 (0,87)	0	84	<0,5	237
Xo1-2* ¹	60 (0,05)	120 (0,66)	0	260	<0,5	299
Xo1-2* ²	70 (0,06)	87,5 (0,48)	+	1.200	<0,5	378

*¹ Reaktionszeit auf 120 min erhöht

*² Reaktionszeit auf 150 min erhöht

6.4. Vorbereitung und Aushärtung der Epoxidharzformulierungen

6.4.1. Formulierungen für die Bruchzähigkeit und Zugversuche

Für die Vorbereitung der Epoxidharzformulierungen wird für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse eine allgemeine Durchführung erstellt. Diese wird für Formulierungen zur Bestimmung der Bruchzähigkeiten und Zugversuche verwendet, außer es wird explizit eine andere Durchführung erwähnt. Zuerst wird das verwendete Epoxidharz in einem Polyethylen-Becher mit dem zu prüfenden Toughener auf die gewünschte Elastomerkonzentration verdünnt und mit einem SpeedMixer™ (Baureihe: DAC 150.1 FVZ von Hauschild) für 1 min und 40 s bei 2500 U/min homogenisiert. Schwer lösliche Toughener bzw. hochviskose Lösungen werden zusätzlich vor dem Homogenisieren auf 60 °C temperiert. Anschließend werden 0,5 phr Entlüfter zugegeben und nochmal im SpeedMixer™ mit demselben Programm gemischt. Zu der homogenen Mischung werden 6 phr DICY 7 und 2 phr Harnstoffderivat 43 eingewogen und wieder mit demselben Programm homogenisiert. Im Polyethylen-Becher verteiltes DICY 7 und Harnstoffderivat 43 werden nach dem Homogenisieren mit einem Spatel eingemischt und die Mischung 15 min bei 80 °C temperiert. Die Mischung wird dann weitere 40 s bei 2500 U/min im SpeedMixer™ homogenisiert. Anschließend werden die Formulierungen bei 80 °C unter Vakuum vollständig entgast. Die entgasten Formulierungen werden in eine auf 80 °C vorgewärmte, beschichtete Aluminiumform (Abbildung 127) gegeben und mit dem Temperaturprogramm in der Tabelle 23 gehärtet.

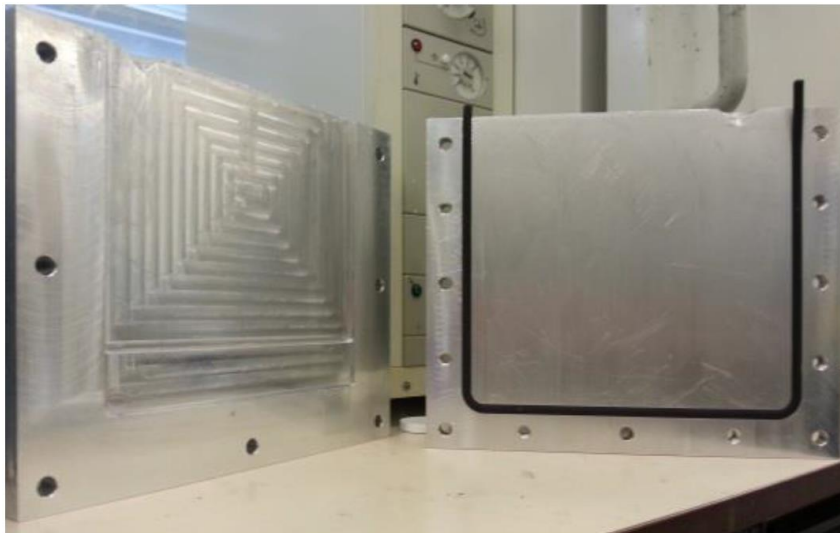


Abbildung 127: Aluminiumform für die Aushärtung der Epoxidharzformulierungen.

Tabelle 23: Allgemeines Härungsprogramm für die Epoxidharzformulierungen.

Härungsprogramm		
precure	90 °C	30 min
	90 - 180 °C	1,5 °C/min
	180 °C	30 min
postcure	180 °C	40 min

Für die kinetischen Untersuchungen im Kapitel 4.7 (S. 110) werden die Formulierungen mit einem variierenden Temperaturprogramm ausgehärtet. Hierfür werden unterschiedliche Temperaturrampen von 90 °C auf 180 °C gewählt sowie Temperzeiten (postcure) verändert. In Tabelle 24 sind die verwendeten Temperaturprogramme zusammengefasst. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden die Formulierungen wie im Abschnitt zuvor vorbereitet.

Tabelle 24: Härtungsprogramme für die kinetischen Untersuchungen.

Härtungsprogramm		
<i>precure</i>	90 °C	30 min
	90 - 120 °C	1) 0,5 °C/min
		2) 1,0 °C/min
		3) 1,5 °C/min
	120 - 180 °C	1,5 °C/min
	180 °C	30 min
<i>postcure</i>	180 °C	1) 0 min
		2) 40 min
		3) 120 min

6.4.2. Formulierungen für die Klebverbindungen

Auch bei den Klebverbindungen wird für die hybriden Formulierungen mit dem Epoxidharz eine allgemeine Vorbereitung eingeführt. Zuerst wird wieder das verwendete Epoxidharz in einem PE- Becher mit dem zu prüfenden Toughener auf die gewünschte Elastomerkonzentration verdünnt und mit dem Speedmixer™ für 1 min und 40 s bei 2500 U/min homogenisiert. Anschließend werden 10 phr CaCO₃, 5 phr Kieselsäure, 6 phr DICY 7, 2 phr Harnstoffderivat **43**, 1 phr Farbstoff und 1 phr Glaskugeln (0,1-0,2 mm) zugemischt und im SpeedMixer™ mit demselben Programm homogenisiert. Im PE-Becher verteilte Füllstoffe werden nach dem Homogenisieren mit einem Spatel eingemischt, die Mischung auf 60 °C temperiert und nochmal für 40 s bei 2500 U/min im SpeedMixer™ gemischt.

Für die Herstellung der Zugscherfestigkeits-Prüfkörper werden jeweils fünf Prüfkörper vorbereitet. Die Oberfläche der Substrate (kaltgewalzter Stahl, DC04, Firma Rocholl) wird vor der Verwendung mit einem trockenen Tuch und Aceton gereinigt und die vorbereitete Formulierung auf die Klebefläche (25-30 mm x 10 mm) aufgetragen. Zwei Prüfkörper werden überlappend aufeinandergelegt, mit zwei Klemmen fixiert und auf ein Blech gelegt. Anschließend werden die Prüfkörper bei 180 °C für 45 min gehärtet.

Auch für die Bestimmung der Schälwiderstände werden jeweils fünf Prüfkörper hergestellt, deren Oberfläche wieder mit einem trockenen Tuch und Aceton gereinigt wird. Die vorbereitete Formulierung wird auf dreiviertel der Prüfkörper-Fläche (feuerverzinkter Stahl, DX 54 D Z100, Firma Rocholl) aufgetragen und deckungsgleich verklebt. Überschüssige Formulierung wird mit einem Spatel verdrängt und die Klebverbindung mit einer Folie zwischen zwei Klemmen fixiert. Anschließend werden die Prüfkörper bei 180 °C für 45 min gehärtet. Nach der Aushärtung wird die überschüssige, gehärtete Masse mit einer Zange entfernt. Geprüft wird erst am darauffolgenden Tag.

Zugscherfestigkeit

Schälwiderstand

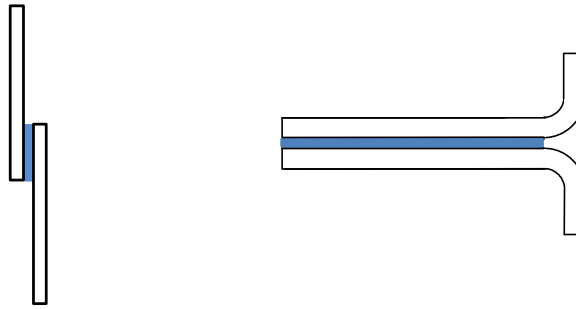


Abbildung 128: Prüfkörpergeometrie für die Bestimmung der Zugscherfestigkeiten und Schälwiderstände.

6.5. Mechanische Prüfungen

6.5.1. Bestimmung der Bruchzähigkeit

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{IC} der gehärteten Epoxidharzmaterialien wird entsprechend der Norm ISO 13586 durchgeführt. Hierfür werden *Compact tension* (CT) Prüfkörper (Abbildung 4, S. 9) mit einer Breite von 33 mm und einer Dicke von 4 mm aus den Epoxidharzplatten gefräst und ein Riss mit einer Rasierklinge erzeugt. Das Fortschreiten der Rissbildung wird mit einer Zugprüfmaschine (zwickiLine Z2.5, 2,5 kN, Zwick Roell) registriert und der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} ermittelt.

6.5.2. Bestimmung der Zugscherfestigkeit

Die Prüfkörper für die Bestimmung der Zugscherfestigkeit (Abbildung 4, S. 9) werden unter Verwendung von kaltgewalzten Stahlkörpern mit den Ausmaßen 100 mm x 25 mm x 3 mm, einer Klebefläche von 25-30 mm x 10 mm und einer Klebstoffdicke von 0,2 mm hergestellt. Die Zugscherfestigkeit wird mit einer Zugprüfmaschine (Instron 3367, 30 kN) in Anlehnung an die Norm DIN EN 1465 gemessen.

6.5.3. Bestimmung des Schälwiderstands

Die Prüfkörper für die Bestimmung des Schälwiderstands (Abbildung 4, S. 9) werden unter Verwendung von feuerverzinkten Stahlplatten mit den Ausmaßen 200 x 25 x 0,5 mm, einer Klebefläche von 150 x 25 mm und einer Klebstoffdicke von 0,2 mm hergestellt. Der Schälwiderstand wird mit einer Zugprüfmaschine (Instron 3367, 1 kN) in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 11339 gemessen.

6.5.4. Zugversuche

Die Zugversuche von den gehärteten Epoxidharzen werden entsprechend der Norm DIN EN ISO 527 durchgeführt. Hierfür werden mit Schultern versehene Prüfkörper nach Prüfgeometrie Typ 1A gefräst und mit einer Zugprüfmaschine (Instron 3367, 30 kN) gemessen. Dehnungen werden mit einem inkrementalen Ansetzaufnehmer bestimmt. Die Werkstoffkennwerte des E-Moduls, der Streckgrenze (0,2 % Offset) und Bruchdehnung werden im Einklang mit der verwendeten Norm bestimmt.

Literaturverzeichnis

1. Pham, H.Q. and M.J. Marks, *Epoxy resins*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2004.
2. Paul, S., *Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen*. 1938, Google Patents.
3. Mülhaupt, R., *Flexibility or Toughness?—The Design of Thermoset Toughening Agents*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 1990. **44**(3): p. 43-52.
4. Habenicht, G., *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Vol. 3. 1997: Springer.
5. Ashcroft, W. and B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*. Ellis, B., Ed, 1993: p. 37-71.
6. Havlicek, I., et al., *Crosslinked epoxies*. B. Sedlacek, J. Kahovec, Eds, 1987. **417**.
7. Unnikrishnan, K. and E.T. Thachil, *Toughening of epoxy resins*. Designed monomers and polymers, 2006. **9**(2): p. 129-152.
8. Ashcroft, W., *Curing agents for epoxy resins*, in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. 1993, Springer. p. 37-71.
9. Muskopf, J. and S. McCollister, *Epoxy resins*. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 1987, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
10. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. 2014: John Wiley & Sons.
11. Bell, J.P., *Structure of a typical amine-cured epoxy resin*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1970. **8**(3): p. 417-436.
12. Moroni, A., et al., *Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines*. Journal of applied polymer science, 1986. **32**(2): p. 3761-3773.
13. Güthner, T. and B. Hammer, *Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones*. Journal of applied polymer science, 1993. **50**(8): p. 1453-1459.
14. Fedtke, M., F. Domaratius, and A. Pfitzmann, *Curing of epoxy resins with dicyandiamide*. Polymer Bulletin, 1990. **23**(4): p. 381-388.
15. Gilbert, M.D., N.S. Schneider, and W.J. MacKnight, *Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction*. Macromolecules, 1991. **24**(2): p. 360-369.
16. Zahir, S., *The mechanism of the cure of epoxide resins by cyanamide and dicyandiamide*. Adv. Org. Coat. Sci. Technol, 1982. **4**: p. 83-101.
17. Döring, M. and U. Arnold, *Polymerization of epoxy resins initiated by metal complexes*. Polymer International, 2009. **58**(9): p. 976-988.
18. Zotti, A., et al., *Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives*, in *Adhesives-Applications and Properties*. 2016, InTech.
19. Kinloch, A., *Toughening epoxy adhesives to meet today's challenges*. MRS bulletin, 2003. **28**(06): p. 445-448.
20. Ratna, D., *Modification of epoxy resins for improvement of adhesion: a critical review*. Journal of adhesion science and technology, 2003. **17**(12): p. 1655-1668.
21. Ratna, D. and A.K. Banthia, *Rubber toughened epoxy*. Macromolecular research, 2004. **12**(1): p. 11-21.
22. Liu, J., *Toughening of epoxies based on self-assembly of nano-sized amphiphilic block copolymer micelles*. 2009: Texas A&M University.
23. Kinloch, A., et al., *Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies*. Polymer, 1983. **24**(10): p. 1341-1354.
24. Kinloch, A., S. Shaw, and D. Hunston, *Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria*. Polymer, 1983. **24**(10): p. 1355-1363.
25. Pearson, R.A. and A.F. Yee, *Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies*. Journal of materials science, 1986. **21**(7): p. 2475-2488.
26. Dompas, D. and G. Groeninckx, *Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation*. Polymer, 1994. **35**(22): p. 4743-4749.

-
27. Bagheri, R. and R.A. Pearson, *Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: 1. Microvoid toughening*. Polymer, 1996. **37**(20): p. 4529-4538.
 28. Pearson, R.A. and A.F. Yee, *Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(14): p. 3828-3844.
 29. Kunz-Douglass, S., P.W. Beaumont, and M. Ashby, *A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(5): p. 1109-1123.
 30. Kunz, S. and P.W. Beaumont, *Low-temperature behaviour of epoxy-rubber particulate composites*. Journal of materials science, 1981. **16**(11): p. 3141-3152.
 31. Chan, L., et al., *Rubber-Modified Epoxies: Cure, Transitions, and Morphology*. 1984, ACS Publications.
 32. Kinloch, A. and D. Hunston, *Effect of volume fraction of dispersed rubbery phase on the toughness of rubber-toughened epoxy polymers*. Journal of materials science letters, 1987. **6**(2): p. 137-139.
 33. Kunz, S., J. Sayre, and R. Assink, *Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers*. Polymer, 1982. **23**(13): p. 1897-1906.
 34. Pearson, R. and A. Yee, *Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies*. Journal of materials science, 1989. **24**(7): p. 2571-2580.
 35. Sultan, J.N. and F.J. McGarry, *Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy*. Polymer Engineering & Science, 1973. **13**(1): p. 29-34.
 36. Riew, C.K. and A.J. Kinloch, *Toughened plastics I: science and engineering*. 1993: ACS Publications.
 37. Chen, T. and Y. Jan, *Fracture mechanism of toughened epoxy resin with bimodal rubber-particle size distribution*. Journal of materials science, 1992. **27**(1): p. 111-121.
 38. Garg, A.C. and Y.-W. Mai, *Failure mechanisms in toughened epoxy resins—A review*. Composites Science and Technology, 1988. **31**(3): p. 179-223.
 39. Dodiuk, H., S. Kenig, and I. Liran, *Room temperature curing epoxy adhesives for elevated temperature service*. The Journal of Adhesion, 1987. **22**(3): p. 227-251.
 40. Manzione, L., J. Gillham, and C. McPherson, *Rubber-modified epoxies. II. Morphology and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 1981. **26**(3): p. 907-919.
 41. Rowe, E., A. Siebert, and R. Drake, *Toughening thermosets with liquid butadiene/acrylonitrile polymers*. Modern Plastics, 1970. **47**(8): p. 110-&.
 42. Riew, C., E. Rowe, and A. Siebert, *Toughness and brittleness of plastics*. Advances in Chemistry Series, 1976. **154**: p. 326.
 43. Siebert, A. and C. Riew. *Chemistry of rubber toughened epoxy resins*. in *Abstracts of papers of the american chemical society*. 1971.
 44. Schmid, R. and R. Stierli. in *Chimia*. 1965.
 45. Jellinek, K. *Kunststoffe*. 1967. CAS.
 46. Hentschel, K.-H., E. JURGENS, and W. Wellner, *Elastische Epoxidharz-Systeme*. Farbe+ Lack, 1988. **94**(2): p. 97-102.
 47. Lutz, A. and B. Steiner, *Accelerated and toughened two part epoxy adhesives*. 2013, Google Patents.
 48. Wang, H.H. and J.C. Chen, *Toughening of epoxy resin by reacting with functional terminated-polyurethanes*. Journal of applied polymer science, 1995. **57**(6): p. 671-677.
 49. Wolf, E. and F. Schmitt, *One-component, heat-curing polyurethane-coatings, stable in storage*. 1985, Google Patents.
 50. Chern, Y., K. Hsieh, and J. Hsu, *Interpenetrating polymer networks of polyurethane cross-linked epoxy and polyurethanes*. Journal of materials science, 1997. **32**(13): p. 3503-3509.
 51. Wicks, D.A. and Z.W. Wicks, *Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry*. Progress in Organic Coatings, 1999. **36**(3): p. 148-172.
 52. Achary, P.S., C. Gouri, and R. Ramaswamy, *Carboxyl-terminated poly (propylene glycol) adipate-modified room temperature curing epoxy adhesive for elevated temperature service environment*. Journal of applied polymer science, 1991. **42**(3): p. 743-752.
-

53. Achary, P.S., P. Latha, and R. Ramaswamy, *Room temperature curing of CTBN-toughened epoxy adhesive with elevated temperature service capability*. Journal of Applied Polymer Science, 1990. **41**(1-2): p. 151-162.
54. Samanta, B., et al., *Amine terminated poly (ethylene glycol) benzoate modified epoxy networks*. Pigment & resin technology, 2005. **34**(1): p. 4-11.
55. Lohse, F. and R. Schmid, *Chimia*, 1974. **28**(9): p. 576-588.
56. Harani, H., S. Fellahi, and M. Bakar, *Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(1): p. 29-38.
57. Harani, H., S. Fellahi, and M. Bakar, *Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters*. Journal of applied polymer science, 1998. **70**(13): p. 2603-2618.
58. Schmid, R., et al. *Influence of the chemical structure on the morphology and physical properties of crosslinked macromolecules synthesized by polyaddition reaction*. in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1970. Wiley Online Library.
59. Akbari, R., M.H. Beheshty, and M. Shervin, *Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins by CTBN liquid rubber*. Iranian Polymer Journal, 2013. **22**(5): p. 313-324.
60. Shukla, S.K. and D. Srivastava, *Blends of modified epoxy resin and carboxyl-terminated polybutadiene. I*. Journal of applied polymer science, 2006. **100**(3): p. 1802-1808.
61. Thomas, R., et al., *Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber*. Polymer, 2008. **49**(1): p. 278-294.
62. Liu, J.D., et al., *Strain rate effect on toughening of nano-sized PEP-PEO block copolymer modified epoxy*. Acta Materialia, 2009. **57**(9): p. 2691-2701.
63. Dean, J.M., et al., *Mechanical properties of block copolymer vesicle and micelle modified epoxies*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003. **41**(20): p. 2444-2456.
64. Dean, J.M., et al., *Nanostructure toughened epoxy resins*. Macromolecules, 2003. **36**(25): p. 9267-9270.
65. Wu, J., Y.S. Thio, and F.S. Bates, *Structure and properties of PBO-PEO diblock copolymer modified epoxy*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(15): p. 1950-1965.
66. von Hoeschele, G.K. and W.K. Witsiepe, *Polyätherester-Block-Copolymere-Eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Elastomerer*. Macromolecular Materials and Engineering, 1973. **29**(1): p. 267-289.
67. Dusek, K., et al., *The toughening of epoxy resins with reactive polybutadienes*. 1984, ACS Publications.
68. Riffle, J., et al., *Poly Dimethylsiloxane-poly (ε-Caprolactone) block copolymers: Synthesis and applications*. Polym Preprints, 1985. **26**(1): p. 251-252.
69. Hydro, R.M. and R.A. Pearson, *Epoxies toughened with triblock copolymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007. **45**(12): p. 1470-1481.
70. Nakamura, Y., et al., *Internal stress of epoxy resin modified with acrylic core-shell particles prepared by seeded emulsion polymerization*. Journal of applied polymer science, 1986. **32**(5): p. 4865-4871.
71. Lee, S. A. Rudin in *Polymer Latexes*, edited by ES Daniels, ED Sudol and MS El-Aaser. in *ACS Symposium series*. 1992.
72. Shaffer, O., et al., *Characterization of the particle-matrix interface in rubber-modified epoxy by atomic force microscopy*. Journal of applied polymer science, 1995. **58**(2): p. 465-484.
73. Kim, D., et al., *Effects of particle size and rubber content on fracture toughness in rubber-modified epoxies*. Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(6): p. 755-768.
74. Sue, H.J., *Study of rubber-modified brittle epoxy systems. Part I: Fracture toughness measurements using the double-notch four-point-bend method*. Polymer Engineering & Science, 1991. **31**(4): p. 270-274.
75. Qian, J.Y., et al., *Synthesis and application of core-shell particles as toughening agents for epoxies*. Journal of applied polymer science, 1995. **58**(2): p. 439-448.

76. Lin, K.F. and Y.D. Shieh, *Core-shell particles designed for toughening the epoxy resins. II. Core-shell-particle-toughened epoxy resins*. Journal of applied polymer science, 1998. **70**(12): p. 2313-2322.
77. Lin, K.F. and Y.D. Shieh, *Core-shell particles to toughen epoxy resins. I. Preparation and characterization of core-shell particles*. Journal of applied polymer science, 1998. **69**(10): p. 2069-2078.
78. Sue, H.-J., et al., *Optimization of mode-I fracture toughness of high-performance epoxies by using designed core-shell rubber particles*. 1993, ACS Publications.
79. Ortiz, C., et al., Polym. Mater. Sci. Eng, 1993. **70**: p. 9.
80. Nakamura, Y., et al., *Effect of particle size on fracture toughness of epoxy resin filled with angular-shaped silica*. Polymer, 1991. **32**(12): p. 2221-2229.
81. Urbaczewski-Espuche, E., et al., *Toughness improvement of an epoxy/anhydride matrix. Influence on processing and fatigue properties of unidirectional glass-fiber composites*. Journal of applied polymer science, 1993. **47**(6): p. 991-1002.
82. Maxwell, D., R. Young, and A. Kinloch, *Hybrid particulate-filled epoxy-polymers*. Journal of materials science letters, 1984. **3**(1): p. 9-12.
83. Low, I., S. Bandyopadhyay, and Y. Mai, *On hybrid toughened DGEBA epoxy resins*. Polymer international, 1992. **27**(2): p. 131-137.
84. Moloney, A., H. Kausch, and H. Stieger, *The fracture of particulate-filled epoxide resins*. Journal of materials science, 1984. **19**(4): p. 1125-1130.
85. Kinloch, A., D. Maxwell, and R. Young, *Micromechanisms of crack propagation in hybrid-particulate composites*. Journal of materials science letters, 1985. **4**(10): p. 1276-1279.
86. Faber, K. and A. Evans, *Crack deflection processes—II. Experiment*. Acta Metallurgica, 1983. **31**(4): p. 577-584.
87. Kawaguchi, T. and R.A. Pearson, *The moisture effect on the fatigue crack growth of glass particle and fiber reinforced epoxies with strong and weak bonding conditions: Part 2. A microscopic study on toughening mechanism*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(13): p. 1991-2007.
88. Zhang, H. and L.A. Berglund, *Deformation and fracture of glass bead/CTBN-rubber/epoxy composites*. Polymer Engineering & Science, 1993. **33**(2): p. 100-107.
89. Dusek, K., et al., *Extended Abstracts., 5th European Symposium on Polymer Blends Preprints*. 1996, Maastricht The Netherlands.
90. Bucknall, C.B. and A.H. Gilbert, *Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide*. Polymer, 1989. **30**(2): p. 213-217.
91. Teng, K.-C. and F.-C. Chang, *Single-phase and multiple-phase thermoplastic/thermoset polyblends: 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy/epoxy blends*. Polymer, 1996. **37**(12): p. 2385-2394.
92. Hedrick, J.L., et al., *Chemical modification of matrix Resin networks with engineering thermoplastics*. Polymer Bulletin, 1985. **13**(3): p. 201-208.
93. Rajasekaran, R., M. Alagar, and C.K. Chozhan, *Effect of polyethersulfone and N, N'-bismaleimido-4, 4'-diphenyl methane on the mechanical and thermal properties of epoxy systems*. Express Polymer Lett, 2008. **2**(5): p. 339-348.
94. Hourston, D. and J. Lane, *The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends*. Polymer, 1992. **33**(7): p. 1379-1383.
95. Gamstedt, E. and R. Talreja, *Fatigue damage mechanisms in unidirectional carbon-fibre-reinforced plastics*. Journal of materials science, 1999. **34**(11): p. 2535-2546.
96. Francis, B., et al., *Hydroxyl terminated poly (ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12372-12385.
97. Bucknall, C.B. and I.K. Partridge, *Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone*. Polymer, 1983. **24**(5): p. 639-644.
98. Bucknall, C.B. and I.K. Partridge, *Addition of polyethersulphone to epoxy resins*. Polymer International, 1983. **15**(1): p. 71-75.

99. Raghava, R., *Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1987. **25**(5): p. 1017-1031.
100. Raghava, R., *Development and characterization of thermosetting-thermoplastic polymer blends for applications in damage-tolerant composites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1988. **26**(1): p. 65-81.
101. Diamant, J. and R.J. Moulton, in *29th National SAMPE Symposium*. 1984: Corvino, Calif. p. 422.
102. Hedrick, J., et al., *Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics. I: Phenolic hydroxyl terminated poly (aryl ether-sulfone)-epoxy systems*. Polymer bulletin, 1985. **13**(3): p. 201-208.
103. Hedrick, J., et al., *Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics. III. Synthesis and properties of epoxy networks modified with amine terminates poly (aryl ether sulfone) oligomers*. Polym. Prepr (Am Chem. Soc., Div. Polym Chem.), 1985. **26**(2): p. 293-5.
104. Street, A.C. and P.T. MacGrail, in *Proceedings of the Benibana International Symposium on Polymer Toughening*. 1990: Yamagata, Japan. p. 78.
105. Hourston, D.J., J.M. Lane, and N.A. Macbeath, *Toughening of epoxy resins with thermoplastics. Ii. Tetrafunctional epoxy resin-polyetherimide blends*. Polymer international, 1991. **26**(1): p. 17-21.
106. MacKinnon, A.J., et al., *A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin*. Macromolecules, 1992. **25**(13): p. 3492-3499.
107. Yoon, T., et al., *Adhesive and mechanical properties of reactive polysulfone modified epoxy resins*. The Journal of Adhesion, 1994. **45**(1-4): p. 191-203.
108. Iijima, T., H. Hiraoka, and M. Tomoi, *Preparation of epoxy-terminated poly (aryl ether sulfone) s and their use as modifiers for epoxy resins*. Journal of applied polymer science, 1992. **45**(4): p. 709-721.
109. Hodgkin, J., G. Simon, and R. Varley, *Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review*. Polymers for Advanced Technologies, 1998. **9**(1): p. 3-10.
110. Boogh, L., B. Pettersson, and J.-A.E. Månson, *Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins*. Polymer, 1999. **40**(9): p. 2249-2261.
111. Xu, G., et al., *Curing behavior and toughening performance of epoxy resins containing hyperbranched polyester*. Polymers for advanced technologies, 2004. **15**(11): p. 639-644.
112. Chu, F., et al., *Intramolecular cyclization in hyperbranched polyesters*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(9): p. 1627-1633.
113. Hawker, C., R. Lee, and J. Fréchet, *One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(12): p. 4583-4588.
114. Knischka, R., et al., *Functional poly (ethylene oxide) multiarm star polymers: core-first synthesis using hyperbranched polyglycerol initiators*. Macromolecules, 2000. **33**(2): p. 315-320.
115. Uhrich, K., et al., *One-pot synthesis of hyperbranched polyethers*. Macromolecules, 1992. **25**(18): p. 4583-4587.
116. Bolton, D.H. and K.L. Wooley, *Synthesis and characterization of hyperbranched polycarbonates*. Macromolecules, 1997. **30**(7): p. 1890-1896.
117. Kumar, A. and S. Ramakrishnan, *Hyperbranched polyurethanes with varying spacer segments between the branching points*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(5): p. 839-848.
118. Unal, S., et al., *A new generation of highly branched polymers: hyperbranched, segmented poly (urethane urea) elastomers*. Macromolecules, 2004. **37**(19): p. 7081-7084.
119. Flory, P.J., *Molecular size distribution in three dimensional polymers. II. Trifunctional branching units*. Journal of the American Chemical Society, 1941. **63**(11): p. 3091-3096.
120. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 1953: Cornell University Press.
121. Abdelrehim, M., et al., *Synthesis and characterization of hyperbranched poly (urea-urethane) s based on AA* and B2B* monomers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(12): p. 3062-3081.

122. Fu, J.F., et al., *Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(11): p. 1597-1607.
123. Varley, R.J. and W. Tian, *Toughening of an epoxy anhydride resin system using an epoxidized hyperbranched polymer*. Polymer International, 2004. **53**(1): p. 69-77.
124. Ratna, D. and G. Simon, *Dendritic hyperbranched polymers and epoxy blends*. Journal of Polymer Materials(India), 2002. **19**(4): p. 349-356.
125. Ratna, D., et al., *Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin*. Journal of materials science, 2003. **38**(1): p. 147-154.
126. Ehrenstein, G., G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen 2003*. Hanser Verlag.
127. Menard, K.P. and N.R. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2015.
128. Prasad, M.S., C. Venkatesha, and T. Jayaraju, *Experimental methods of determining fracture toughness of fiber reinforced polymer composites under various loading conditions*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2011. **10**(13): p. 1263.
129. Kausch, H.-H., *Polymers/Properties and Applications. Vol. 2. Polymer Fracture*. Springer-Verlag, 1987: p. 456.
130. Walter, H., *Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern*. 2003: Fraunhofer-IRB-Verlag.
131. Heine, B., *Werkstoffwahl für technische Anwendungen: Grundlagen und Beispiele*. 2015: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
132. Fauner, G. and W. Endlich, *Prüfen von Klebstoffen und Klebverbindungen*. Verbind. Tech, 1978. **10**(7): p. 8.
133. Althof, W., *Metallklebverbindungen bei Schälbeanspruchung*. Aluminium, 1966. **42**: p. 110-116.
134. Elias, H.-G., *Makromoleküle: Physikalische Struktur und Eigenschaften*. 2009: John Wiley & Sons.
135. Lechner, M.D., K. Gehrke, and E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 2014: Springer-Verlag.
136. Ligon-Auer, S.C., et al., *Toughening of photo-curable polymer networks: a review*. Polymer Chemistry, 2016. **7**(2): p. 257-286.
137. Bierögel, K., *Zum Ablauf von Diacyandiamid-Epoxid-Reaktionen in Gegenwart tertiärer Amine*. 1981.
138. Liu, X.D., et al., *Accelerating effects of N-aryl-N', N'-dialkyl ureas on epoxy-dicyandiamide curing system*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**(23): p. 5298-5305.
139. BASF, *product information - polyTHF: Supporting your growth*. https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30073173/.pdf?asset_type=pi/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb28002079d.pdf.
140. Mateer, C., *C4-Brochure - Specialty Liquid Polybutadiene*, C. Valley, Editor. 2016: <http://www.crayvalley.com/docs/default-document-library/c4-brochure-2016.pdf?sfvrsn=2>.
141. Hesse, M. and H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage 2011*. 2014: Georg Thieme Verlag.
142. Doszlop, S., V. Vargha, and F. Horkay, *Reactions of epoxy with other functional groups and the arising sec-hydroxyl groups*. Periodica Polytechnica. Chemical Engineering, 1978. **22**(3): p. 253.
143. Barcia, F.L., B.G. Soares, and E. Sampaio, *Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene*. Journal of applied polymer science, 2004. **93**(5): p. 2370-2378.
144. Bucknall, C.B. and T. Yoshii, *Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins*. Polymer International, 1978. **10**(1): p. 53-59.
145. Lowe, A., O.-H. Kwon, and Y.-W. Mai, *Fatigue and fracture behaviour of novel rubber modified epoxy resins*. Polymer, 1996. **37**(4): p. 565-572.

-
146. Chikhi, N., S. Fellahi, and M. Bakar, *Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber*. European Polymer Journal, 2002. **38**(2): p. 251-264.
 147. Bussi, P. and H. Ishida, *Composition of the continuous phase in partially miscible blends of epoxy resin and epoxidized rubber by dynamic mechanical analysis*. Polymer, 1994. **35**(5): p. 956-966.

Jan-Pierre Schneider
Boberger Straße 12
22111 Hamburg

Datum: 16. Juli 2019

E r k l ä r u n g

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Unterschrift:

Schneider, Jan-Pierre

Jan-Pierre Schneider
Boberger Straße 12
22111 Hamburg

Datum: 16. Juli 2019

E r k l ä r u n g d e r Ü b e r e i n s t i m m u n g

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Unterschrift:

Schneider, Jan-Pierre